



# Etude d'adsorption HNBRs par microcalorimétrie à écoulement sur des noirs de carbones ou des silices modifiées ou non et son influence sur les propriétés du polymère chargé

Jean-Nicolas Munsch

## ► To cite this version:

Jean-Nicolas Munsch. Etude d'adsorption HNBRs par microcalorimétrie à écoulement sur des noirs de carbones ou des silices modifiées ou non et son influence sur les propriétés du polymère chargé. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2014. Français. <NNT : 2014MULH7493>. <tel-01222314>

**HAL Id: tel-01222314**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01222314>**

Submitted on 2 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Année 2014

# ***THESE***

présentée devant

**L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE**

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE DES MATERIAUX**

par

**JEAN-NICOLAS MUNSCH**

Soutenue publiquement le 11 mars 2014

---

*Etude de l'adsorption du HNBR  
par microcalorimétrie à écoulement  
sur des noirs de carbone et des silices modifiées ou non  
et son influence sur les propriétés du polymère chargé*

---

**Directeur de thèse : Bassel HAIDAR**

**Jury :**

Jean-François GERARD	Rapporteur
Paul SOTTA	Rapporteur
Christian BROSSEAU	Président
Laurent GUY	Examineur
Claus WRANA	Examineur
Bassel HAIDAR	Directeur de thèse





# SOMMAIRE

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>1</b>
<b>OBJECTIF DE LA THESE .....</b>	<b>2</b>
<b>FOREWORD .....</b>	<b>5</b>
<b>OBJECTIVE OF THE THESIS .....</b>	<b>6</b>
<b>CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1. LES CHARGES RENFORÇANTES .....</b>	<b>9</b>
I.1.1. Le noir de carbone .....	9
I.1.1.1. Généralités .....	9
I.1.1.2. Procédés de fabrication .....	9
I.1.1.3. Mécanismes de formation et microstructure .....	10
I.1.1.4. Surface spécifique et structure .....	10
I.1.1.4.a. Surface spécifique .....	10
I.1.1.4.b. Structure .....	11
I.1.1.5. Activité de surface .....	11
I.1.2. La silice .....	12
I.1.2.1. Les silices de synthèse amorphes .....	12
I.1.2.2. Chimie de surface de la silice : les hydroxyles .....	14
I.1.2.2.a. Les différents types d'hydroxyles .....	14
I.1.2.2.b. Séparation en déshydratation et déshydroxylation .....	16
I.1.2.2.c. Teneur en groupements hydroxyles .....	17
I.1.3. Modification de surface de la silice .....	22
I.1.3.1. Fonctionnalité des silanes .....	22
I.1.3.2. Réactions clés .....	23
I.1.3.2.a. Hydrolyse et condensation .....	23
I.1.3.2.b. Autres réactions .....	25
I.1.3.2.c. Paramètres influençant les réactions d'hydrolyse, de condensation et de greffage sur la silice .....	25
I.1.3.2.d. Méthodes de suivi de la réaction de modification .....	27
<b>I.2. LE CAOUTCHOUC ACRYLONITRILE BUTADIENE HYDROGENE (HNBR) .....</b>	<b>28</b>
I.2.1. Le NBR .....	28
I.2.2. Le HNBR .....	29
I.2.2.1. Synthèse du HNBR .....	30
I.2.2.2. Réduction de la masse moléculaire des polymères [133] .....	31
I.2.2.3. Propriétés du HNBR .....	32
I.2.2.3.a. Transition vitreuse .....	33
I.2.2.3.b. Le HNBR et la cristallisation .....	34
I.2.2.3.c. Propriétés mécaniques des HNBR : effets des charges et des systèmes réticulés .....	34
I.2.2.3.d. Résistance à l'ozone, vieillissement et dégradation du HNBR .....	35
I.2.2.4. Applications du HNBR .....	35

### **I.3. LES COMPOSITES ELASTOMERES RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES ET LES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES DU POLYMER ET DE LA CHARGE ..36**

I.3.1.	Effet du polymère .....	38
I.3.2.	Effet du taux de charge.....	39
I.3.3.	Effet des indices de la charge .....	39
I.3.4.	Effet de la chimie de surface de la charge (et donc des interactions polymère surface) .....	40

### **I.4. LA MICROCALORIMETRIE A ECOULEMENT POUR LA CARACTERISATION DE L'ADSORPTION DE POLYMER SUR DES CHARGES RENFORÇANTES .....42**

I.4.1.	Principe du microcalorimètre à écoulement.....	42
I.4.2.	Aspects thermodynamiques.....	42
I.4.3.	L'adsorption de polymères étudiée par FMC dans la littérature .....	44
I.4.3.1.	Adsorption de polypropylène glycol sur de la Na-Montmorillonite.....	44
I.4.3.2.	Adsorption de copolymères PEO-b-PCL à l'interface silice-eau .....	45
I.4.3.3.	Adsorption de PDMS sur de la silice pyrogénique .....	45
I.4.3.4.	Adsorption de polyvinylpyrrolidone sur de la silice .....	46
I.4.3.5.	Adsorption de PDMS sur des nanotubes de carbone .....	47
I.4.3.6.	Adsorption de PDMS sur de la silice silanisée.....	47

### **I.5. BIBLIOGRAPHIE .....48**

### **I.6. SUMMARY OF THE FIRST CHAPTER: BIBLIOGRAPHIC SURVEY.....53**

## **CHAPITRE II – CARACTERISATION DES MATERIAUX .. 55**

### **II.1. LE HNBR .....55**

II.1.1.	Structure du HNBR par analyse élémentaire.....	56
II.1.2.	Structure par RMN du liquide.....	57
II.1.2.1.	Présentation des spectres .....	57
II.1.2.2.	Calcul du taux d'acrylonitrile .....	58
II.1.2.3.	Calcul du taux d'hydrogénation .....	59
II.1.3.	Structure par spectroscopie infrarouge .....	61
II.1.4.	Masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique.....	63
II.1.5.	Transitions thermiques par calorimétrie différentielle à balayage.....	68
II.1.6.	L'analyse thermogravimétrique .....	70
II.1.7.	Résumé .....	71

<b>II.2.</b>	<b>LES CHARGES RENFORÇANTES .....</b>	<b>72</b>
II.2.1.	Adsorption de gaz .....	72
II.2.2.	Microscopie électronique .....	76
II.2.3.	Analyse thermogravimétrique .....	77
II.2.3.1.	Silices VN2 et VN3 .....	77
II.2.3.2.	Noirs de carbone N330 et N990 .....	79
II.2.4.	Thermodésorption programmée couplée à la spectrométrie de masse .....	81
II.2.4.1.	Dispositif expérimental et protocole d'analyse .....	82
II.2.4.2.	Silices VN2 et VN3 .....	84
II.2.4.3.	Noirs de carbone N330 et N990 .....	88
II.2.5.	Spectroscopie RMN .....	90
II.2.5.1.	Théorie .....	90
II.2.5.2.	Protocole expérimental et résultats.....	93
II.2.6.	Spectroscopie infrarouge .....	95
II.2.7.	Résumé .....	96
<b>II.3.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>97</b>
<b>II.4.</b>	<b>SUMMARY OF THE SECOND CHAPTER: MATERIALS CHARACTERIZATION .....</b>	<b>99</b>

## CHAPITRE III – NOIR DE CARBONE ET SILICE, ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT D'ADSORPTION DU HNBR ..... 101

<b>III.1.</b>	<b>LE CAOUTCHOUC LIÉ.....</b>	<b>102</b>
III.1.1.	Principe .....	102
III.1.2.	Préparation des mélanges et mesure du caoutchouc lié .....	103
III.1.2.1.	Mélanges massiques .....	103
III.1.2.1.a.	Mise en œuvre des mélanges .....	103
III.1.2.1.b.	Extraction du polymère non lié .....	104
III.1.2.2.	Mélanges en solution .....	104
III.1.2.3.	Estimation du taux de caoutchouc lié .....	105
III.1.3.	Résultats .....	106
III.1.3.1.	Mélanges massiques .....	106
III.1.3.2.	Mélanges en solution – Comparaison avec les mélanges massiques .....	111
III.1.3.3.	Mélanges en solution – Influence de la masse molaire .....	116
III.1.3.4.	Mélanges en solution – Influence de la teneur en acrylonitrile.....	118

<b>III.2.</b>	<b>LA MICROCALORIMETRIE A ECOULEMENT POUR LA CARACTERISATION DE L'ADSORPTION DE POLYMERES SUR DES CHARGES RENFORÇANTES .....</b>	<b>120</b>
III.2.1.	Description du dispositif expérimental .....	120
III.2.2.	Résultats : Différences d'adsorption du HNBR entre la silice et le noir de carbone .....	123
<b>III.2.2.1.</b>	<b>Mode opératoire .....</b>	<b>123</b>
III.2.2.1.a.	Solvant vecteur .....	123
III.2.2.1.b.	Préparation de la cellule .....	123
III.2.2.1.c.	Mesure des phénomènes calorimétriques.....	124
<b>III.2.2.2.</b>	<b>Résultats.....</b>	<b>125</b>
III.2.2.2.a.	Allure des signaux calorimétriques et réfractométriques .....	125
III.2.2.2.b.	Pics du détecteur réfractométrique.....	128
III.2.2.2.c.	Réversibilité quantitative de l'adsorption .....	129
III.2.2.2.d.	Réversibilité énergétique de l'adsorption .....	130
III.2.2.2.e.	Energies d'adsorption. Effet de la masse moléculaire du HNBR .....	131
III.2.2.2.f.	Chaleur HO. Effets de la masse moléculaire du HNBR .....	133
III.2.2.2.g.	Synthèse comparative silice/noir de carbone .....	135
III.2.2.2.h.	Energie par "point de contact" .....	137
III.2.2.2.i.	Effet du taux d'acrylonitrile.....	139
<b>III.3.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>142</b>
<b>III.4.</b>	<b>SUMMARY OF THE CHAPTER III: COMPARATIVE STUDY OF HNBR ADSORPTION ON CB AND SILICA .....</b>	<b>143</b>

## CHAPITRE IV – LA SILICE : MODIFICATION CHIMIQUE DE SA SURFACE ET CARACTERISATION... 147

<b>IV.1.</b>	<b>REACTIONS DE SILANISATION – MODE OPERATOIRE....</b>	<b>148</b>
IV.1.1.	Réactions des trialkoxysilanes avec la silice .....	148
IV.1.2.	Protocole de greffage des silanes sur la silice VN2 .....	148
<b>IV.2.</b>	<b>CARACTERISATION DE LA SILANISATION.....</b>	<b>150</b>
IV.2.1.	Spectroscopie infrarouge .....	150
IV.2.2.	Analyse thermogravimétrique.....	154
<b>IV.2.2.1.</b>	<b>Comparaison des courbes DTG .....</b>	<b>155</b>
<b>IV.2.2.2.</b>	<b>Etude de la perte de masse liée aux greffons organiques .....</b>	<b>156</b>
<b>IV.2.2.3.</b>	<b>Etude de la perte de masse liée aux silanols au-delà de 820 °C.....</b>	<b>157</b>
IV.2.3.	Analyse élémentaire du carbone.....	158
IV.2.4.	Spectroscopie RMN .....	160
<b>IV.2.4.1.</b>	<b>RMN en MAS-DEC .....</b>	<b>160</b>
<b>IV.2.4.2.</b>	<b>RMN en CP-MAS .....</b>	<b>161</b>
IV.2.4.2.a.	Structure des greffons : conséquence sur les spectres RMN .....	162
IV.2.4.2.b.	Evolution des espèces Q – Estimation de la consommation des silanols .....	165
IV.2.4.2.c.	Evolution des espèces T .....	168

IV.2.5.	Thermodésorption programmée en température .....	171
IV.2.5.1.	Identification des gaz .....	171
IV.2.5.2.	Thermogrammes de TPD MS .....	173
IV.2.5.3.	Consommation des silanols des échantillons de silice greffées lors du greffage .....	175
IV.2.5.4.	Critères de validation de la méthode TPD-MS .....	176
IV.2.5.5.	Etude des différents gaz .....	178
IV.2.5.5.a.	Catégorie des gaz indépendants du greffage .....	178
IV.2.5.5.b.	Catégorie des gaz dépendants du greffage .....	179
IV.2.5.6.	Greffage des silanes : concentration surfacique des greffons et taux de fonctions alcoyles résiduelles .....	192
<b>IV.3.</b>	<b>CAS DE LA SILICE VN2 MODIFIEE SUCCESSIVEMENT PAR LES DEUX SILANES VTEO ET PTEO .....</b>	<b>196</b>
IV.3.1.	Succès du greffage secondaire de PTEO .....	196
IV.3.2.	Densité des greffons, des groupes éthoxyles et des silanols ayant réagi. ....	199
IV.3.3.	Nuances sur la double silanisation .....	200
<b>IV.4.</b>	<b>RESUME .....</b>	<b>202</b>
<b>IV.5.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>204</b>
<b>IV.6.</b>	<b>SUMMARY OF THE CHAPTER IV: SILICA, SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION .....</b>	<b>205</b>

## **CHAPITRE V – EFFET DE LA SILANISATION DE LA SILICE SUR LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES..... 209**

<b>V.1.</b>	<b>ETUDE CALORIMETRIQUE, FMC, SUR LES SILICES MODIFIEES .....</b>	<b>209</b>
V.1.1.	Effet de la masse molaire du HNBR .....	211
V.1.2.	Effets de la nature et du taux de greffage .....	212
V.1.3.	Effets de greffage mixte VTEO/PTEO .....	213
<b>V.2.</b>	<b>ETUDE DES COMPORTEMENTS MECANIQUES DYNAMIQUES, DMTA .....</b>	<b>214</b>
V.2.1.	Vulcanisation .....	215
V.2.2.	Mesures dynamiques .....	215
V.2.3.	Résultats et analyses .....	216
V.2.3.1.	Vue d'ensemble .....	216
V.2.3.2.	Module de conservation G' .....	218
V.2.3.3.	Module de perte G'' .....	220
V.2.3.4.	Facteur de perte tan $\delta$ .....	221
V.2.3.5.	Comparaison matrice-réticulé/matrice-crue .....	223

<b>V.3.</b>	<b>RELATION DE CAUSE-A-EFFET ENTRE LES FORCES D'ADSORPTION ET LES COMPORTEMENTS DYNAMIQUES. ....</b>	<b>225</b>
<b>V.4.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>229</b>
<b>V.5.</b>	<b>SUMMARY OF CHAPTER V: THE EFFECTS OF SILICA SILANIZATION ON HNBR'S ADSORPTION AND MACROSCOPIC PROPERTIES OF THEIR COMPOUNDS. ..</b>	<b>231</b>

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES ..... 235**

## **ANNEXES ..... 239**

### **ANNEXE 1. VISCOSITE DE MOONEY ..... 239**

### **ANNEXE 2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ..... 240**

### **ANNEXE 3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ..... 241**

### **ANNEXE 4. TPD MS ..... 243**

ANNEXE 4.1.	Gaz détectés pour nos échantillons – Rapports m/z.....	243
ANNEXE 4.2.	Thermogrammes de désorption des gaz.....	244
ANNEXE 4.2.1.	Noir de carbone N990.....	244
ANNEXE 4.2.2.	Silice VN2 avant et après silanisation.....	244
ANNEXE 4.3.	Répartition molaire des gaz détectés.....	249
ANNEXE 4.4.	Comparaison des pressions mesurées et calculées .....	250
ANNEXE 4.5.	Quantités des gaz détectés .....	251
ANNEXE 4.6.	Quantification du carbone non dégradé après la TPD MS.....	253

### **ANNEXE 5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ..... 254**

### **ANNEXE 6. SILANISATION DE LA SILICE ..... 255**

ANNEXE 6.1.	Taux de carbone .....	255
ANNEXE 6.2.	Consommation des OH.....	255

### **ANNEXE 7. RMN SOLIDE DU <sup>29</sup>SI ..... 256**

### **ANNEXE 8. DMTA ..... 257**

ANNEXE 8.1.	Echantillons réticulés.....	257
ANNEXE 8.2.	Echantillons non réticulés.....	259

This thesis works would not have been possible without the support of

**LANXESS Deutschland GmbH.**







# REMERCIEMENTS

---

Cette présente étude a été réalisée au sein de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M – UMR CNRS 7361) de l'Université de Haute Alsace, plus particulièrement au sein de l'équipe « Carbones et Matériaux Hybrides ». Je tiens à remercier en premier lieu Cathie Vix, directrice de ce laboratoire, pour m'y avoir accueilli tout au long de cette thèse.

Je remercie ici la Société Lanxess sans qui ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles. J'exprime toute ma gratitude au Professeur-Docteur Claus Wrana, pour la confiance dans les expériences menées et pour ses remarques et suggestions toujours très pertinentes et enrichissantes, lors de toutes les réunions et rencontres, que ce soit à Mulhouse, à Leverkusen et en congrès. J'ai également une pensée pour Josef Stuehler, pour sa patience et tout le temps qu'il m'a consacré aux essais mécaniques à Leverkusen.

Je remercie très spécialement le Docteur Bassel Haidar pour l'encadrement de ma thèse, son apport scientifique, sa constante disponibilité, sa gentillesse et ses encouragements.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements au Professeur Jean-François Gerard et au Docteur Paul Sotta d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie sincèrement le Professeur Christian Brosseau, qui m'a fait l'honneur de présider cette commission d'examen, et le Docteur Laurent Guy ainsi que le Professeur-Docteur Claus Wrana pour avoir accepté de faire partie de cette commission.

J'exprime ici toute ma reconnaissance aux différentes personnes, scientifiques, techniques et administratives de l'IS2M, qui ont rendu ce travail possible grâce à leurs compétences et à leur grande disponibilité. En particulier, je veux remercier :

- Marie-Paule Hirn pour l'adsorption de gaz, son aide précieuse au quotidien, mais surtout pour sa bonne humeur, son soutien et les innombrables conversations toujours enrichissantes
- Cyril Vaulot pour la FMC
- Joseph Dentzer pour la TPD-MS
- Luc Delmotte et Severinne Rigolet pour la RMN du solide
- Simon Gree pour la spectroscopie IR
- Gautier Schrodj pour les analyses thermiques et mécaniques
- Loïc Vidal, Stephan Knopf et Hugues Bonnet pour la microscopie électronique
- Patrick Lamielle, Cyrille Geney, Stephan Knopf et Eric Ehrhard pour le support technique, matériel et informatique
- Joëlle Dangy, Natalina Muller, Louisa Idiri, Fabienne Sorgato et Nathalie Castelein qui acceptent mes documents administratifs même en retard
- Josiane Pêche et surtout Sylvie Forget pour leur accueil chaleureux tous les jours.

J'adresse aussi un vif remerciement à Thomas Muller et Xianyin Li pour leur contribution lors de leur stage.

Je souhaite dire un grand merci aux thésards, récents docteurs, post-doctorants et autres étudiants, pour leur bonne humeur et tous les moments inoubliables passés ensemble au labo et dans les soirées, en pensant notamment à Patrice, Matthieu, Sébastien S., Arnaud, Guillaume, Carine, Judith, Janina, Kévin, Frédérique, Alicia, Antoine, Samer, Jalal, Sébastien D., Hesham, Wajdi, Mohammad, Julien, Alexandre, Marie, Sophie, Jean-Baptiste...

Merci à tous les fidèles du Syrani et de la cafet pour toutes les discussions parfois sérieuses mais souvent plus légères.

Je remercie globalement l'ensemble du personnel de l'IS2M, y compris ceux que je n'ai pas nommés, pour l'ambiance de travail toujours conviviale et les nombreuses discussions.

J'adresse aussi un remerciement sincère aux musiciens des harmonies de Felling-Oderen et de Villers-sur-Coudun pour tous ces merveilleux moments qui permettent d'avoir un moral toujours au top.

Enfin je voudrais remercier ici très chaleureusement toute ma famille pour son indéfectible soutien, particulièrement mes parents, mon frère et ma sœur, sans oublier tous les autres.

# AVANT-PROPOS

---

Ceci est le manuscrit de ma proposition de thèse intitulée:

*"Etude de l'adsorption du HNBR par microcalorimétrie à écoulement sur des noirs de carbone et des silices modifiées ou non et son influence sur les propriétés du polymère chargé".*

L'objectif de ce travail ne s'inscrit pas dans le cadre d'une application spécifique mais plutôt dans un domaine d'applications visant à contrôler "à façon" les propriétés dynamiques des matériaux polymère chargés. Il ambitionne de fournir un outil expérimental quantifiant les interactions charge-polymère (le microcalorimétrie à écoulement (FMC)) dans le but d'explorer le mécanisme par lequel le traitement de surface de la charge affecte les propriétés viscoélastiques des vulcanisats.

La thèse est articulée sur 5 chapitres:

- I. Généralité bibliographique.
- II. Caractérisation des différents matériaux, charges et élastomères
- III. Mesures d'adsorption par FMC et par gravimétrie (en solution et massique)
- IV. Modification de silice par un silane réactif et un non -réactif et caractérisation (notamment par un la thermo-désorption programmée couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS))
- V. Corrélation modification-adsorption – propriétés dynamique.

Il était normal de s'étendre exhaustivement dans la présentation du chapitre III puisque il forme le cœur de mes résultats expérimentaux; le développement du chapitre IV, par contre, est la conséquence inévitable de l'utilisation de la TPD-MS, une technique peu utilisée dans le domaine des matériaux "organiques".

J'ai opté pour l'addition de nombreuse annexes dans le but d'alléger, autant que possible le manuscrit tout en fournissant le plus grand nombre d'éléments sur lesquels le lecteur peut poser des interrogations.

Le chapitre V représente la proposition de "Thèse" de ce manuscrit, dans la mesure où il contient la synthèse de l'ensemble des résultats ainsi qu'une proposition d'explications basée sur la tentative de rapprocher rationnellement les différentes facettes de ce travail. Je suis conscient qu'une part de "partialité" a pu maculer l'un ou l'autre aspect de cette proposition ainsi de la nécessité de confirmer cette proposition par un plus large nombre de systèmes, polymères, charges, et modifications, mais je l'ai jugé suffisamment convainquant pour qu'il vous soit proposé.

En vous remerciant de l'intérêt que vous portez à mon travail je vous souhaite bonne lecture.

# OBJECTIF DE LA THESE

---

L'usage des élastomères en tant que matériau ne peut se concevoir sans l'utilisation de certaines charges dites renforçantes. Ce type de charge peut être défini, pour faire court, comme étant des particules solides introduites dans le polymère dans le but d'améliorer ses propriétés d'usages. Dans ce domaine, la "technologie des silanes" a bien mis en évidence la nécessité de surveiller dans les matériaux la compétition entre deux facteurs déterminants: les interactions charge-élastomère et les interactions charge-charge. Cette exigence a imposé, à son tour, la nécessité de disposer d'une large base de données expérimentale, concernant les deux éléments antagonistes de charge et de polymère. Cette base de données est aujourd'hui essentiellement fondée sur la caractérisation de la chimie des surfaces en présence et de leurs énergies. La détermination physique des conséquences de ces caractères surfaciques en termes d'interactions factuelles reste rudimentaire telles que les mesures gravimétrique du "polymère lié". Le témoignage expérimental et quantitatif des interactions charge-polymère est donc grandement souhaité. C'est précisément le premier but que cette thèse tente d'approcher.

Pour atteindre cet objectif, nous proposons dans ce travail d'étudier l'évaluation de l'adsorption d'un point de vue énergétique et moléculaire, au moyen du microcalorimétrie à écoulement (FMC). Nous avons choisi dans ce but une série de HNBR ainsi que des noirs de carbone et des silices traitées ou non par des silanes spécifiquement désignés. L'application de la FMC est relativement connue dans le cadre des interactions des "petites" molécules, mais plutôt original pour les "macro"-molécules et dans l'étude des couples polymère-charge.

Si l'objectif de la technologie des silanes est de dessiner des agents de couplage capables de satisfaire spécifiquement des applications précises, surtout dans le domaine de la dissipation d'énergie dans les matériaux, le mécanisme à travers lequel ce processus a lieu n'a pas encore délivré entièrement ses secrets. Notre deuxième but est donc, et grâce à une connaissance fine de la chimie des surfaces d'une silice, de ses traitements par des silanes, et de l'adsorption du polymère sur sa surface, d'explorer la relation de cause à effet qui doit nécessairement exister entre le traitement de surface de la charge et les propriétés macroscopiques des vulcanisats.

Dans ce but le manuscrit est organisé comme suit:

- Un chapitre consacré à la caractérisation des différents matériaux, charges et élastomère, présente différentes techniques de caractérisation: RMN liquide, spectroscopie IRTF, GPC, DSC et ATG des polymères et évalue leurs microstructure, teneurs en groupements réactifs, masses molaires, propriétés et transitions thermiques et puretés. Nous présentons aussi dans ce chapitre les techniques :

adsorption d'azote, MET, ATG, TPD-MS, RMN solide et spectroscopie IRTF pour étudier les charges et déterminer leurs surfaces spécifiques, porosités, tailles de particule, stabilités thermique et groupements de surface.

- Un chapitre dédié aux mesures d'adsorption, proprement dites, dans lequel sont comparés les comportements d'adsorption du HNBR sur le noir de carbone et sur la silice. Des mesures classiques de polymère lié sont tout d'abord examinées dans deux différentes approches: à partir de mélanges massique et en solution. Ensuite, les résultats des mesures énergétiques, FMC, sont présentés. Les effets de deux variables importantes ont été examinés: la masse moléculaire et le taux d'acrylonitrile.
- Le quatrième chapitre se concentre sur la modification chimique de la surface de la silice par le greffage de deux silanes différents à travers leurs groupements réactifs, méthoxyles ou éthoxyles. L'un des silanes est réactif vis à vis du polymère (vinylsilane), l'autre non réactif (n-propylsilane). Ce greffage est finement caractérisé, avec notamment la thermodésorption programmée couplée à la spectrométrie de masse TPD-MS, mais aussi par RMN solide, IRTF et ATG.
- Enfin, le dernier chapitre rassemble les renseignements des trois chapitres précédents et tente de faire un lien entre les interactions charge-élastomère avant et après modification de la surface comme déterminé par FMC et le comportement macroscopique, mécanique dynamique (DMA) des vulcanisats du HNBR chargés par de la silice.



# FOREWORD

---

This is my manuscript proposed for a PhD thesis entitled:

*"Flow micro calorimetric study of HNBR adsorption on carbon blacks and modified and unmodified silicas and its influences on dynamic mechanical properties of the filled polymer."*

Main objective of this work does not fall under a specific application but rather under a domain of application targeting a designed control of the dynamic properties of filled polymers. It aspires to offer an experimental tool that quantifies polymer-filler adsorption (by flow micro calorimetric FMC) in order to explore the mechanism through which surface treatments of a filler affects viscoelastic properties of the vulcanizates.

The manuscript is divided into five chapters

- I. Bibliographic survey.
- II. Materials characterization, fillers and polymers
- III. Adsorption measurements by FMC and gravimetry (in solution and bulk)
- IV. Silica modification by a reactive and unreactive silanes and characterization (by notably thermo- programmed desorption coupled to mass spectroscopy (TPD-MS))
- V. Correlation of modification-adsorption characters to dynamic properties.

As expected, chapter III presentation is rather exhaustive since it forms the hard core of my experimental results; chapter IV development, however, is the consequence of the presentation of TPD-MS, a technique hardly used in the domain of filled polymer materials.

I deliberately chose to add numerous annexes in order to ease, as possible, the reading without retaining any information that might be needed. In addition, a brief English summary is added at the end of each chapter.

Chapter V represent the "thesis" of this manuscript, in the sense it contains the synthesis of all experimental results and proposes a tentative to associate different aspects of this work as well. I am quite aware that "subjective" view may have stained one explanation or the other of the present proposition, also that more work on a larger variety of polymers, fillers and modifications should be done to confirm this view, I estimate this proposition, however, convincing enough to be presented here.

Thank you for your interest in my work and wish you a pleasant reading.

# OBJECTIVE OF THE THESIS

---

Most actual uses of elastomers are not even conceivable without the assistance of reinforcing filler. Such filler may simply be defined as: solid particles introduced into polymer matrix in order to enhance its basic performances. In this field, "silane-technology" brought into evidence the necessity of monitoring the competition that routinely rises between two determinant factors: polymer-filler interactions and filler-filler interactions. As a result, an important database founded essentially on the characterization of the surfaces chemistry and surface energy of the two antagonist elements had to be gathered. However, the determination of the consequence of such characters on the factual polymer-filler interactions remains rudimentary, such as bound rubber gravimetric measurements. Experimental prove which is able to quantify such interactions is badly needed. This is, actually, the first objective that we tried to achieve.

In order to do so, we propose in this work to study, from the energy point of view using flow micro calorimeter (FMC), the evolution of the adsorption of a series of HNBR on the surface of carbon black (CB) and silicas unmodified and modified by selected silanes. The use of FMC technique is relatively known in the domain of "small" molecules but rather innovative in the domain of "macro"molecules and filler-polymer materials.

If the goal of the silane technology is to design coupling agents that are able to satisfy a specific application, especially those related to the energy dissipation, the mechanism through which such a process is achieved is not fully understood. Thus, and based on a fine knowledge of surface chemistry, surface treatments and polymer adsorption, our second objective is to explore the cause-to-effect links that ought to exist between filler surface treatments and blends macroscopic properties.

Under these conditions, what follows of the manuscript is organized four chapters:

- One chapter is dedicated to the characterization of used materials, fillers and elastomers and characterization techniques: liquid NMR, FTIR spectroscopy, GPC, DSC, and TGA for the evaluation of the polymer microstructure, reactive groups, molar masse, thermal properties and transitions and chemical purity. We also present nitrogen adsorption, MET, TGA, TPD-MS, solid NMR and FTIR results from fillers measurements of specific surface area, porosity, particle size and geometry, thermal stability and surface chemical activities.
- The next chapter is devoted to the adsorption measurement, per say, through the comparison of HNBR adsorption on silica and CB. A classical of bound polymer measurements are first examined under two compounding conditions: in solution



and in the bulk. Then, the results of FMC energetic measurements are presented. The effects of two essential variables are discussed: the polymer molar mass and the ACN polymer content.

- The focus in chapter four is put on the surface chemical modification by grafting through reactive ethoxy and methoxy groups two types of silanes, one reactive toward the polymer (vinylsilane) the other is unreactive (n-propylsilane). Modifications are studied by different methods especially by Thermo-Programmed-Desorption, coupled to mass spectroscopy, TPD-MS, but also by solid NMR, FTIR and TGA.
- The final chapter assembles the results of the three former chapters, since we try here to correlate the filler-polymer interactions before and after filler surface modifications as seen by FMC to the macroscopic behaviors of the silica-HNBR vulcanizates.



# CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Dans ce chapitre nous passons en revue bibliographique les matériaux utilisés dans ce travail, noir de carbone, silice, et HNBR ainsi que la problématique de l'effet de la modification de surface sur les comportements dynamiques des polymères chargés et la méthode de détection de l'adsorption des chaînes polymères sur des particules de charges.

## I.1. LES CHARGES RENFORÇANTES

### I.1.1. Le noir de carbone

#### I.1.1.1. Généralités

Les noirs de carbone (NC) sont connus depuis l'antiquité pour leur utilisation dans les encres. De nos jours, la production annuelle mondiale de noirs de carbones dépasse les 9 millions de tonnes (ce qui développe une surface égale à la surface terrestre sur la base de surface spécifique moyenne égale à environ 55 m<sup>2</sup>/g pour le NC). Le noir de carbone est, de par ses qualités de charge renforçante (découvertes à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle), un matériau de première importance dans l'industrie du caoutchouc, spécialement l'industrie du pneu. Il n'est donc pas surprenant que l'essentiel des produits en caoutchouc du marché soient de couleur noir. En effet, l'incorporation de noir de carbone dans un élastomère, améliore fortement les propriétés de ce dernier : tenue mécanique, mais aussi résistance à l'abrasion, au déchirement, à la fatigue, aux rayonnements UV... Cependant, on le trouve également en tant que pigment dans les formulations d'encres et de peintures, ou encore dans les piles ou batteries pour ses propriétés conductrices d'électricité.

#### I.1.1.2. Procédés de fabrication

Les noirs de carbone sont mis en œuvre selon plusieurs procédés (*channel black* ou noir tunnel, *furnace black* ou noir de fourneau, *lamp black* ou noir de fumée, noir d'acétylène, *thermal black* ou noir thermique, plasma) [1]. On peut classer ces procédés en deux catégories :

- procédé par combustion incomplète ou décomposition thermo-oxydante d'hydrocarbures en présence d'oxygène
- procédé par décomposition thermique d'hydrocarbures sans oxygène.

La majorité de la production de noir de carbone, plus de 95 %, est issue du procédé au four qui fait partie de la première catégorie. Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé deux différents noirs de carbone, l'un issu du procédé au four et le second issu du procédé thermique. Nous allons de ce fait nous concentrer ici sur ces deux procédés de fabrication.

### **I.1.1.3. Mécanismes de formation et microstructure**

Il est généralement évoqué une polyaromatisation des huiles aromatiques accompagné d'une déshydrogénation, formant des plans graphitiques. Associés à du carbone amorphe, ceux-ci s'organiseraient en particules élémentaires quasi-sphériques. Le diamètre de ces dernières varie entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ces particules, ou nodules fusionnent ou coalescent pour former des chaînes ou clusters, les agrégats. L'agrégat est la plus petite entité dispersible dans une matrice polymère. Les particules et les agrégats mettent en jeu des liaisons fortes. Les agrégats ont tendance à se regrouper en agglomérats de diamètre compris entre 10 à 100  $\mu\text{m}$ . Ces agglomérats font intervenir des liaisons faibles de type Van der Waals et peuvent donc aisément être défaits lors d'une dispersion dans une matrice élastomérique.

Depuis 1956, plusieurs modèles de microstructure ont été proposés pour la particule élémentaire du noir de carbone et sa surface [2–9]. Les derniers modèles proposés montrent une organisation des microcristallites graphitiques en couches concentriques parallèlement à la surface formant ainsi des écailles. Les particules sont ainsi constituées de zones cristallines et amorphes.

### **I.1.1.4. Surface spécifique et structure**

Conventionnellement, deux paramètres fondamentaux de la morphologie des noirs de carbone caractérisent leur habilité à renforcer un caoutchouc. Le premier est la surface spécifique, le second est la structure du noir de carbone. Ces deux paramètres sont utilisés pour classer les noirs de carbone selon une norme ASTM (*American Society of Testing Materials*) [10].

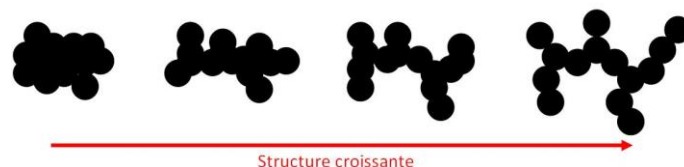
#### **I.1.1.4.a. Surface spécifique**

Les noirs ordinaires possèdent une surface spécifique allant de quelques  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour le N990 (noir de carbone thermique) à environ  $150 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour le N110. On peut la calculer à partir du diamètre des particules visualisées sur des images de microscopie électronique en transmission (TEM). On peut aussi mesurer la surface spécifique à l'aide de l'adsorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  selon la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) [11] (Méthode NSA). La taille relativement petite de la molécule d'azote ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ) permet à celle-ci de pénétrer les micropores ( $< 2 \text{ nm}$ ). La surface spécifique NSA est donc indicative de la surface totale, incluant l'espace microporeux. Cette microporosité n'est pas accessible aux macromolécules, trop grandes, en conséquence la NSA seule n'est pas une bonne estimation du potentiel de renforcement des noirs de carbone. Il est donc nécessaire de mesurer la surface spécifique « externe » qui est la surface accessible au polymère. Cette surface « externe » peut se mesurer par des méthodes d'adsorption en phase liquide de molécules plus grandes telles que le CTAB (bromure de cétyle triméthylammonium) ( $61,6 \text{ \AA}^2$ ) en solution aqueuse [12] ou l'adsorption d'iode à partir d'une solution d'iodure de potassium. Le nombre d'iode obtenu

est affecté par la porosité, les impuretés de surface et l'oxydation de surface. Néanmoins le test à l'iode est largement utilisé dans la production de noir de carbone de grades connus en tant que contrôle de routine [1]. La méthode CTAB a quant à elle largement été remplacée par l'adsorption d'azote multicouche connue sous le nom de surface par épaisseur statistique (*Statistical Thickness Surface Area* ou STSA) [13]. En effet, cette technique fournit plus de précision, elle n'est pas affectée par l'oxydation de surface et requiert moins de temps [14].

#### I.1.1.4.b. Structure

La comparaison de la structure de noirs de carbone, concept introduit par Sweitzer et Goodrich [15], s'envisage en considérant des agrégats de même masse, de même surface spécifique et de même nombre de nodules. On peut alors décrire la structure par la représentation schématique de la figure 1. Plus celle-ci est élevée, plus le noir de carbone améliorera les propriétés mécaniques d'un caoutchouc réticulé. Une structure élevée est synonyme de vides intra et inter-agrégats, la densité apparente du noir de carbone est alors diminuée. Dans une matrice élastomère, une fraction de polymère a la possibilité de se loger dans ces cavités. Ce polymère occlus est alors à l'abri des sollicitations mécaniques et contribue à l'augmentation de volume efficace de la charge [16]. La structure est estimée via l'adsorption de liquides dans ces espaces vides. Le test par adsorption de dibutylphtalate (nombre DBP) [17] est le plus répandu. Il est basé sur le suivi de la variation de couple pendant l'absorption continue d'huile DBP sur du noir de carbone jusqu'à l'obtention d'une brusque augmentation de viscosité, due au passage d'une poudre libre à une pâte semi-plastique continue.



**Figure 1: Représentation schématique de la structure des noirs de carbone**

#### I.1.1.5. **Activité de surface**

Après la surface spécifique et la structure, l'activité de surface est la troisième caractéristique importante des noirs de carbone dans leur utilisation dans les élastomères. Cette caractéristique trouve son origine dans la présence de groupes fonctionnels à la surface des particules de noir. Ces groupes, contenant des hétéroatomes permettent la liaison chimique au polymère. Typiquement, un noir de carbone est constitué de 90 à 99 % d'atomes de carbone [1]. Les autres constituants majeurs sont l'oxygène et l'hydrogène formant ces groupements fonctionnels de surface (acides carboxyliques, lactones, quinones, hydroxyles, peroxydes...). Le taux d'oxygène varie de 0,2 à 2 % dans les noirs de carbone au four et peut aller de 3 à 8 % dans les noirs issus du procédé au tunnel. Le taux d'hydrogène est inférieur à 1 % dans les deux cas. Les noirs thermiques ont les taux les plus faibles de ces hétéroatomes. Dans une moindre mesure, les noirs de carbone peuvent aussi contenir du chlore, de l'azote

et du soufre. Tous ces hétéroatomes proviennent du processus de fabrication des noirs par leur présence dans les matières premières ou dans le réacteur. Les études par DRX ont montré que les atomes d'oxygènes sont retenus ou liés en bordure des feuillets aromatiques, ou liés à des carbones situés dans des défauts des plans graphitiques. Etant donné que les bordures des plans graphitiques sont les principaux sites d'adsorption pour les élastomères, il est attendu que ces hétéroatomes modifient les propriétés d'adsorptions des noirs de carbone.

Les études de la surface des noirs par STM, ainsi que la réactivité de cette surface vis-à-vis de l'iode et de l'oxygène met aussi en évidence la présence d'un grand nombre de doubles liaisons réactives. D'après Medalia et Kraus, de telles doubles liaisons pourraient réagir avec le soufre, les oléfines et les radicaux pour fournir une liaison chimique entre le noir de carbone et le polymère. Des auteurs ont aussi montré une corrélation entre la présence d'hydrogène en bordure des plans graphitiques et une capacité des noirs de carbone à améliorer la résistance à l'usure des bandes de roulement des pneumatiques [18].

### **I.1.2. La silice**

Après le noir de carbone, la silice représente la deuxième charge la plus utilisée pour renforcer les caoutchoucs. La découverte de la silice est généralement portée au crédit de Sir Thomas Graham (1861), qui prépara une silice par dialyse de sols de silice dilués obtenus par mélange d'une solution aqueuse de silicate de sodium avec de l'acide hydrochlorique [19]. Le terme silice englobe une large famille de produits de formule générale  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , et constituée de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés par leurs sommets. On distinguera deux classes majeures pour les silices, celles d'origine naturelle [20] dont la surface spécifique est de l'ordre du  $\text{m}^2/\text{g}$ , et qui restent donc très limitées et ne permettent pas un renforcement des caoutchoucs, et les silices de synthèse. Cette distinction traduit une division entre les formes cristallines et les formes amorphes, ces dernières étant les plus utilisés dans les applications chimiques.

#### **I.1.2.1. Les silices de synthèse amorphes**

Les silices amorphes existent sous différentes formes [21,22]. Selon l'application, il est possible de produire des fibres, des feuillets, des sols, des gels et des poudres. Un facteur de grande importance est la porosité des formes amorphes de la silice qui permet l'introduction d'une large surface spécifique dans les particules de silice. Il est donc aisément compréhensible que les formes amorphes soient de loin plus intéressantes pour des applications chimiques ou physiques par rapport à leurs homologues cristallines. Différentes méthodes d'obtention de silices sont possibles, dont les caractéristiques essentielles sont résumées dans le tableau 1.

Silice	Voie de synthèse	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Structure	Silanols (/nm <sup>2</sup> )
sol-gel	$\text{Si(OR)}_4 \rightarrow \text{SiO}_2$ (avec R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ou C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	300 – 1000	poreuse	Selon milieux
combustion	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$	50 – 400	non poreuse	3 – 4
précipitation	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $n \text{Si(OH)}_4 \rightarrow (\text{SiO}_2)_n + 2n \text{H}_2\text{O}$	100 – 500	non poreuse	> 7

**Tableau 1 : Voies de synthèse et principales caractéristiques des silices de synthèse**

Parmi ces trois silices de synthèse, seules les silices de précipitation et les silices de combustion sont utilisées dans le cadre du renforcement du caoutchouc, c'est-à-dire pour l'amélioration de la résistance à l'abrasion, de résistance au déchirement et à la traction.

En dépit des méthodes particulièrement différentes de fabrication, la morphologie de la silice est, de manière surprenante, assez similaire à celle du noir de carbone [23]. Ainsi, tout comme le noir de carbone, la morphologie de la silice peut se définir par les paramètres de surface spécifique et de structure :

- Comme le montre le tableau 1, la surface spécifique des silices, mesurée à l'aide de l'adsorption d'azote selon la méthode BET ou par adsorption de CTAB, est plus élevée que celles des noirs de carbone, ce qui devrait apporter un meilleur effet de renforcement du caoutchouc. Ceci n'est pas le cas du fait de la saturation de la surface des silices par des groupements silanols, ce qui leur confère un caractère hydrophile.
- Du point de vue de la structure, qui peut se définir par la formation d'une configuration en chaîne ou branchée des particules pendant la production, la silice se démarque également du noir de carbone. Pour ce dernier, les agrégats formés sont de nature permanente et restent inchangés durant l'étape de mélangeage avec l'élastomère. Dans le cas de la silice, la structure se réfère aux liaisons hydrogène entre les particules individuelles pour former des agrégats. Cette structure est transitoire et peut facilement être modifiée ou enlevée pendant le mélangeage ou par l'utilisation d'additifs. La nature transitoire est un facteur déterminant dans la réduction d'énergie dans les applications dynamiques. Un exemple pertinent est la bande de roulement des pneus verts, qui permet de réduire la consommation de carburant de manière significative.

### **I.1.2.2. Chimie de surface de la silice : les hydroxyles**

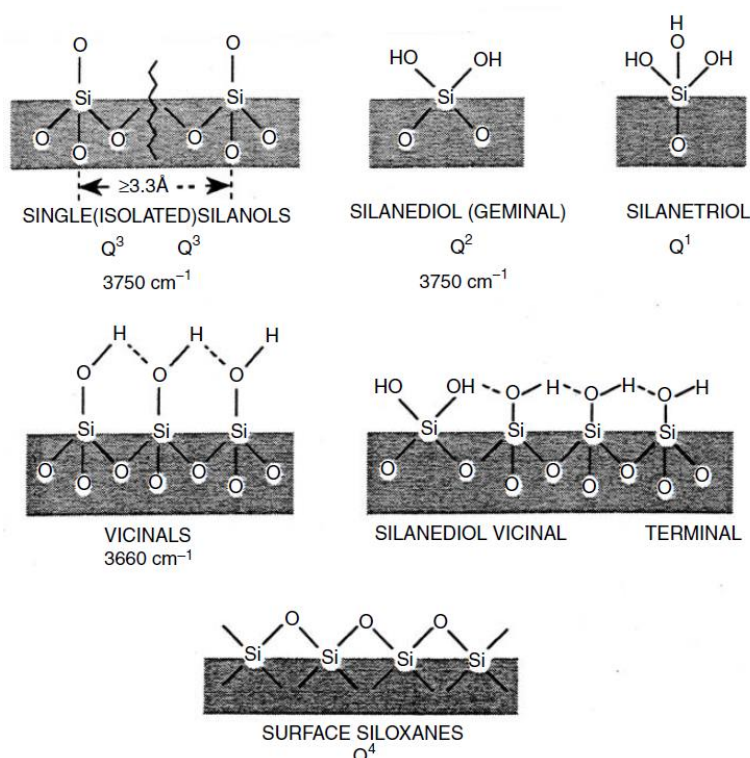
#### **I.1.2.2.a. Les différents types d'hydroxyles**

Une caractéristique fondamentale de la silice est la présence à sa surface de groupements hydroxyles Si-OH (silanols) en plus des ponts siloxanes Si-O-Si (figure 2). Les groupements silanols sont formés à la surface de la silice pendant sa synthèse à l'étape de condensation – polymérisation des  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Ces silanols peuvent également être le résultat d'une réhydroxylation d'une silice précédemment déshydroxylée par chauffage puis traitée avec une solution aqueuse.

D'après Iler [21], la coordinence du silicium de la silice est à de rares exceptions près égale à quatre. Les hydroxyles de surfaces peuvent être classés selon trois différentes classifications [21,22,24] :

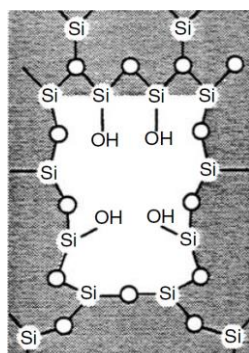
- La multiplicité du site : En spectroscopie RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ , une terminologie  $\text{Q}^n$  [25] (figure 2) permet de nommer les atomes de silicium en fonction de la multiplicité du site. L'indice  $n$  est égal au nombre d'oxygènes pontants (SiO-) liés au silicium central. Ainsi, un silicium  $\text{Q}^3$  désigne un silicium portant un silanol simple et lié à trois atomes d'oxygène pontants. Les atomes de silicium ne possédant pas de groupements hydroxyles ( $\text{Q}^4$ ) constituent les atomes de cœur de la silice. Certains peuvent néanmoins être présents en surface. Les autres atomes de silicium peuvent soit être porteur d'un groupement silanol (silanol simple) ( $\text{Q}^3$ ), soit de deux (silanols géminés ou silanediols) ( $\text{Q}^2$ ) voire éventuellement trois (silanols triples ou silantriols) ( $\text{Q}^1$ ). L'existence de ces silanols triples est postulée mais n'est pas acceptée d'une manière générale [24].
- Le type d'association : Les silanols sont isolés s'ils sont suffisamment espacés les uns des autres. Cependant, des silanols rapprochés peuvent s'associer via des liaisons de type hydrogène. Ces associations concernent aussi bien les silanols simples que les silanols géminés. Les silanols associés sont dits vicinaux. Des silanols dits internes se trouvent également dans la porosité de la silice. Ceux-ci sont donc inaccessibles à certaines molécules adsorbables. A l'intérieur de la porosité, ces silanols sont soumis à des interactions spécifiques influençant leurs caractéristiques physico-chimiques comme leur vibration.
- L'état de l'eau physisorbée : les silices présentent de l'eau adsorbée par liaison hydrogène sur les différents silanols (isolés, vicinaux et terminaux) (figure 4). De l'eau peut aussi se trouver sous forme de clusters à la surface proche des silanols.



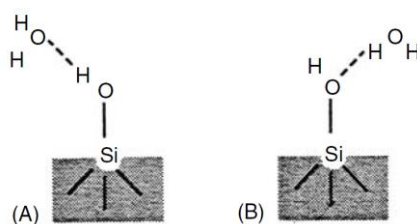


**Figure 2: Représentation des différents groupements silanols ainsi que des ponts siloxanes présents à la surface des silices amorphes. Les bandes infrarouges correspondantes sont présentées ainsi que la terminologie  $Q^n$  utilisée en RMN du solide.**

Selon Iler, les liaisons hydrogène peuvent intervenir sur des silanols isolés, terminaux et vicinaux. La formation de clusters locaux d'eau peut ainsi prendre naissance à ces endroits. Selon Tripp et Hair [26], la concentration de surface de l'eau adsorbée varie de 2,5 à 4 molécules par  $\text{nm}^2$ . Cependant cette valeur est liée au type de silice, de l'état d'hydroxylation de la surface et de tout traitement thermique. On distingue les silanols internes, c'est-à-dire ceux qui sont inclus dans la porosité et donc non accessibles à certaines molécules adsorbables (figure 3). Ces OH, présents dans les ultramicropores ( $d < 1\text{ nm}$ ) des silices précipitées notamment, sont classifiés sous l'appellation d'eau liée (ou chimisorbée) structuellement à l'intérieur des particules de silice [27].



**Figure 3: Silanols internes**



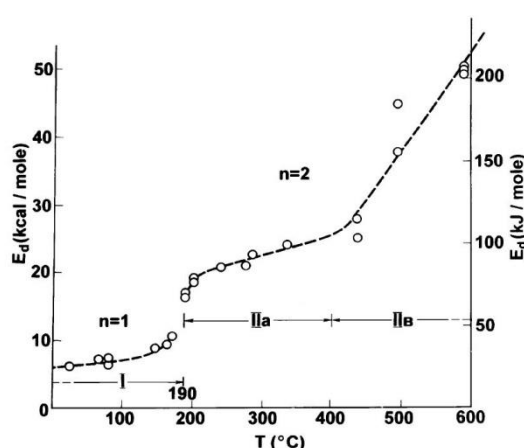
**Figure 4: Deux orientations basiques d'une molécule d'eau par rapport à un groupement silanol de surface.**

#### I.1.2.2.b. Séparation en déshydratation et déshydroxylation

Pour déterminer la nature des hydroxyles de surface et quantifier leur concentration de surface, ces groupes doivent être différenciés des molécules d'eau adsorbées et de l'eau liée à l'intérieur des particules de silice. La quantification des molécules d'eau physiquement adsorbées se fait via une mesure de déshydratation (suppression de cette eau par chauffage) alors que la quantité de groupements hydroxyles est mesurée par une déshydroxylation (condensation de ces groupements OH pour former des ponts siloxanes et des molécules d'eau par chauffage à plus haute température). La distinction entre ces deux processus, déshydratation et déshydroxylation est cependant une tâche extrêmement ardue. Pour y répondre, il est nécessaire de trouver la température limite entre les deux événements. Dans la littérature, cette température limite varie sensiblement selon les chercheurs et en fonction de la méthode de détermination utilisée. D'après Young et Bursh [28,29], la condensation des silanols de surface commence à partir de 180 °C. Cependant, il est tout à fait concevable que des molécules d'eau soient si fortement retenues que la température nécessaire à leur désorption soit suffisante pour entraîner la perte de silanols. Cela arrive probablement dans les micropores où l'énergie d'adsorption de l'eau est très élevée et où les silanols sont le plus facilement déshydratés [21]. De Boer et Vleeskens [30,31] ont trouvé que la silice séchée sous air à 120 °C perd toute eau physisorbée mais qu'à 110 °C, cette eau peut être toujours retenue si l'air est humide. Bien sûr cela concerne uniquement les silices non microporeuses, sinon de l'eau peut être retenue jusqu'à 180 °C alors que des silanols commencent à être perdus. Selon Gregg et Sing [32], le seul moyen d'enlever l'eau adsorbée de la surface des silices sans déranger les groupements hydroxyles est le séchage sous vide à faibles températures. Selon Okkerse [19], il est possible de totalement évacuer l'eau physisorbée à 120 °C seulement si l'échantillon de silice est libre de toute microporosité. Dans le cas contraire, cette eau adsorbée est retenue jusqu'à 180 °C même si la surface de pores plus grands commence à se libérer de silanols.

Zhuravlev a pu déterminer la température séparant les processus de déshydratation et de déshydroxylation ( $190 \pm 10$  °C) [27]. Cette température est un seuil où l'énergie d'activation de la thermodésorption d'eau augmente brusquement ainsi que l'ordre de réaction qui passe de 1 à 2 (figure 5). D'après Zhuravlev, cette température frontière de  $190 \pm 10$  °C reste vraie pour des échantillons variés de silice possédant des caractéristiques structurales différentes. A plus haute température, la dépendance entre l'énergie d'activation  $E_D$  avec la température est caractérisée par deux sections relativement linéaires

avec une modification notable de la pente entre ces deux sections. La température de 400-500 °C délimitant ces deux domaines marque la séparation entre la déshydroxylation des silanols vicinaux liés par liaisons hydrogène (de 190 à 400–500 °C) et la déshydroxylation des silanols isolés (au-delà de 400–500 °C). L'augmentation de l'énergie d'activation de la désorption d'eau dans ce dernier domaine s'explique par l'augmentation continue de la distance entre les -OH résiduels avec la température. En effet, lorsque la concentration en OH diminue, la condensation de deux -OH pour former une molécule d'eau se fait par une migration désordonnée des protons à la surface. Le mécanisme de migration (non totalement élucidé) implique l'interaction des protons à haute température avec les atomes d'oxygène des ponts siloxanes voisins, permettant ainsi la formation de nouveaux groupes OH de surface déplacés par rapport à leur position initiale. Plus la concentration en silanols décroît, plus la diffusion des protons va finalement limiter le processus de condensation.



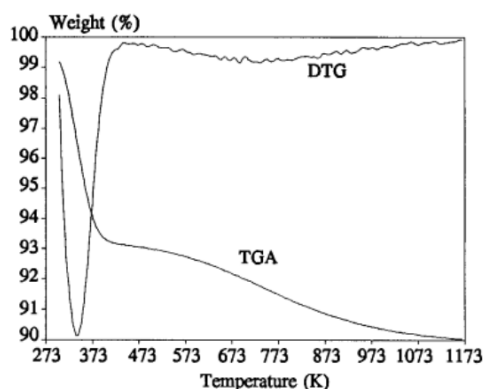
**Figure 5: Energie d'activation de la désorption d'eau,  $E_d$ , en fonction de la température  $T$  (°C) du prétraitement sous vide d'une silice; région I, déshydratation, région II, déshydroxylation [27]**

#### I.1.2.2.c. Teneur en groupements hydroxyles

Diverses méthodes permettent de caractériser et de doser les groupements hydroxyles, celles-ci pouvant être rangées dans deux catégories, les voies globales d'une part (voie chimique, thermogravimétrique et méthodes d'adsorption spécifiques) et les méthodes spectroscopiques d'une autre part. Ces différentes techniques sont résumées dans les tableaux 2 et 3.

Méthode	Echange isotopique hydrogène-deutérium	Analyse thermogravimétrique	Thermodésorption programmée couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS) Technique présentée plus précisément dans la section 1.3.4 du chapitre II et 1.7 du chapitre IV.
Principe	Un échange isotopique intervient entre une quantité connue d'eau lourde D <sub>2</sub> O et un nombre inconnu de groupements hydroxyles à la surface de l'échantillon. La concentration de silanols de surface $\alpha_{OH}$ est déterminée à partir du ratio des concentrations des isotopes [H]/[D], dans la phase vapeur d'eau, après l'achèvement de l'échange de deutérium.	L'ATG permet de déterminer la température limite entre la déshydratation et la déshydroxylation à l'aide de la dérivée de la courbe de perte de masse. La dérivée (DTG) de la courbe de perte de masse d'une silice mésoporeuse (figure 6) mesurée par Vansant révèle que la désorption de l'eau physisorbée à la surface est complète à 150 °C. La seconde perte de masse est liée à la déshydroxylation et permet de quantifier les silanols.	Cette méthode permet d'obtenir des courbes de désorption thermiques (ou thermogrammes) qui correspondent aux spectres des composés volatils dans des conditions de chauffage linéaire sous vide dans une gamme de température allant de 25 °C à 1000 °C. Zhuravlev a pu attribuer les différentes sources de l'eau analysée par le spectromètre de masse (figure 7).
Avantages	Sous certaines conditions, l'échange de deutérium se limite à la surface et ne concerne pas les groupes OH présents dans les ultra-micropores ( $d < 1$ nm), notamment pour les silices précipitées. Ceci est intéressant pour connaître la quantité d'hydroxyles susceptibles d'interagir avec l'environnement.	Méthode physique simple et peu coûteuse	Technique de haute sensibilité. Par rapport à l'ATG, la TPDMS permet de connaître la perte de masse réelle de l'eau et de se démarquer des éventuels autres éléments ou gaz.
Inconvénients	La différenciation entre l'eau physisorbée et les différentes espèces de silanols est difficile, ce qui nécessite d'autres méthodes complémentaires comme la spectroscopie infrarouge ou la RMN du <sup>29</sup> Si.	A partir de l'ATG seule, il est difficile de s'assurer que la deuxième perte de masse corresponde uniquement au dégagement d'eau.	
Références	[24,27,33,34]	[35,36]	[27]

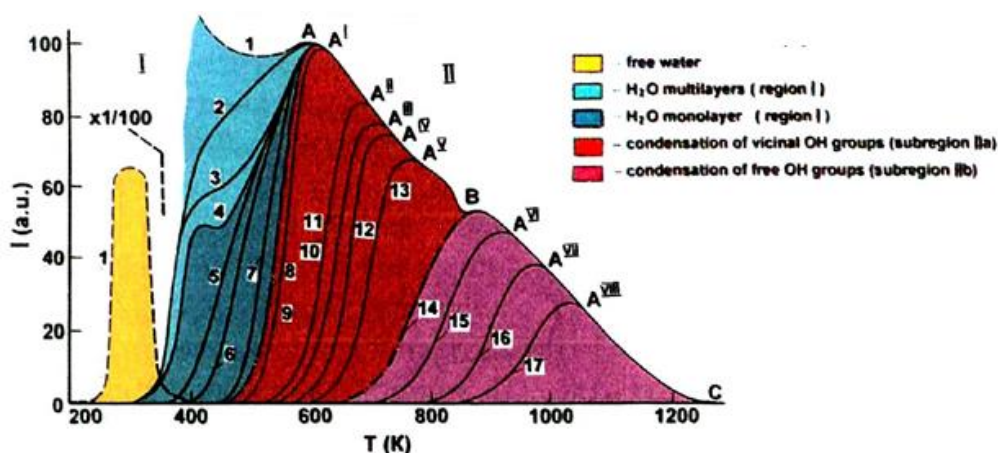
**Tableau 2 : Récapitulatif des principales méthodes capables de caractériser les silanols des silices.**



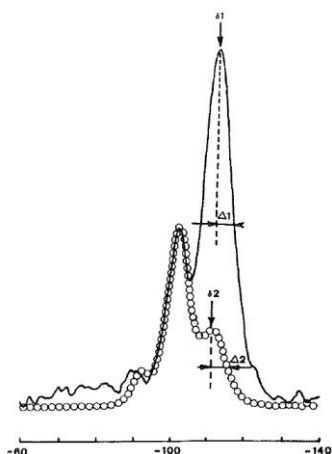
**Figure 6: Analyse thermogravimétrique d'une silice mésoporeuse hydroxylée avec de l'eau physisorbée à sa surface ; TGA=perte de masse, DTG=dérivée de la perte de masse [35]**

Méthode	Spectroscopie Infrarouge	RMN solide du $^{29}\text{Si}$ (Technique présentée plus précisément dans le chapitre II)	Méthodes chimiques
Principe	Deux méthodes possibles : par transmission ou par réflexion diffuse (DRIFTS " <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> ") de la poudre. On peut résumer ici les différentes attributions des bandes concernant les silanols : <b>Silanols isolés</b> (simples et/ou géminés) : $3747\text{ cm}^{-1}$ <b>Silanols vicinaux</b> : $3500\text{--}3520\text{ cm}^{-1}$ <b>Silanols terminaux</b> : $3715\text{ cm}^{-1}$ <b>Silanols interparticulaires ou internes</b> : $3650\text{--}3670\text{ cm}^{-1}$ <b>Silanol lié donneur de proton</b> : $<3650\text{ cm}^{-1}$	Les spectres RMN solide du $^{29}\text{Si}$ d'une silice amorphe (figure 8) permettent de distinguer trois raies ( $-90$ , $-100$ et $-110\text{ ppm}$ ) qui sont respectivement attribuables aux silanols géminés, aux silanols simples et aux ponts siloxanes. La déconvolution de ces raies permet de remonter à une valeur de densité moyenne en hydroxyles par $\text{nm}^2$ . Il est nécessaire pour ces spectres RMN d'utiliser deux techniques qui sont la rotation à angle magique (MAS) et le transfert de la polarisation des protons (CP-MAS).	Il est possible de procéder à l'estérification des silanols à l'aide d'un alcool, notamment le méthanol, qui de par son faible encombrement stérique peut réagir avec un maximum des hydroxyles de la silice. De plus, sa monofonctionnalité assure l'absence de réactions parasites. Le méthanol ainsi fixé sur la silice peut être dosé notamment par l'analyse élémentaire du carbone. Le titrage KarlFisher permet de doser la quantité d'eau issue de la précédente réaction d'estérification.
Avantages	Technique simple et rapide. Permet la caractérisation des silanols et du greffage de silanes. Permet la différenciation des silanols libres et vicinaux.	La RMN permet la distinction entre les silanols simples et les silanols géminés.	Les méthodes chimiques sont quantitatives si l'on peut considérer que l'ensemble des silanols peut être atteint par les différentes molécules sondes.
Inconvénients	Impossibilité de faire abstraction des effets de l'eau (vibrations d'élongations dans la gamme $3300\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ et de déformation entre $1595$ et $1650\text{ cm}^{-1}$ ) et de réaliser une étude quantitative sans avoir recours à d'autres méthodes telles l'échange avec du $\text{D}_2\text{O}$ ou la réaction avec du HMDS (hexamethyldisilazane).	Durée d'acquisition des spectres très longue (de l'ordre de 24h) pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Pas de différenciation entre les silanols internes et ceux susceptibles d'interagir avec l'environnement.	Il n'est pas certain que l'ensemble des silanols soient atteints par la molécule greffée. On peut noter la possibilité pour le méthanol de réagir aussi avec les ponts siloxanes via les espèces $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ . Cependant cette réaction secondaire n'est pas majoritaire.
Références	[22]	[22]	[22,37–42]

**Tableau 3 : Récapitulatif des principales méthodes capables de caractériser les silanols des silices.**

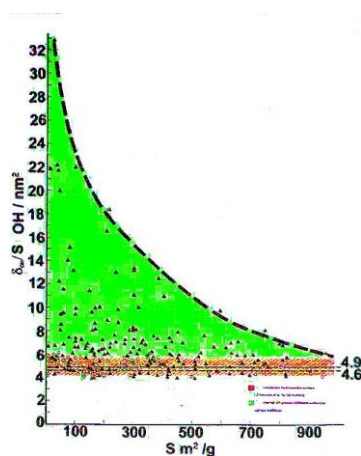


**Figure 7: Thermogrammes de masse de l'élimination d'eau sur une silice type ayant subi différents traitements thermiques avec et/ou sans vide [27]**



**Figure 8: Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'une silice, en mode MAS (trait plein) et CP/MAS (cercles) [22]**

Pour une silice donnée, le nombre maximal de silanols de surface dépend et du nombre d'atome de silicium par unité de surface et du nombre de OH susceptibles d'être portés par atome de silicium. Selon Iler [21], le nombre maximal de silanols, qui dépend du modèle choisi, peut être au maximum de 8 par  $\text{nm}^2$  pour les silanols simples. Cette valeur vient d'un modèle qui prend en compte une surface d'une face cristalline de cristobalite. Dans un article de review, Zhuravlev a montré que des silices possédaient des taux d'hydroxyles pouvant atteindre jusqu'à  $30 \text{ OH}/\text{nm}^2$  (figure 9). Il est évident que ce nombre prend en compte les silanols internes de la silice.



**Figure 9: Nombre de silanols par  $\text{nm}^2$  en fonction de la surface spécifique pour plus de 170 silices rapportées dans la littérature [27,43]**

Legrand *et al.* [22] ont montré par analyses chimiques, spectroscopiques et thermogravimétriques que la structure des surfaces de silice dépend de la voie de synthèse utilisée. Par exemple la silice de combustion montre une distribution statistique des silanols à la surface avec une concentration autour de  $3 \text{ OH}/\text{nm}^2$  alors que cette concentration atteint une valeur allant de 8 à  $15 \text{ OH}/\text{nm}^2$  pour les silices issues d'une précipitation selon la méthode de mesure. Legrand *et al.* ont expliqué cette valeur importante pour les silices de précipitation par la présence de silanols internes et la structure complexe de la surface impliquant une distribution hétérogène des groupements hydroxyles à cause de la présence d'acide polysilicique. Morrow et McFarlan [44,45] ont également montré par spectroscopie

infrarouge et microbalance à quartz la différence d'accessibilité des silanols de surface et que la densité de silanols de surface est environ deux fois plus grande dans le cas d'une silice précipitée ( $6,8 \pm 0,3 \text{ OH/nm}^2$ ) en comparaison de la silice de combustion ( $3,1 \pm 0,1 \text{ OH/nm}^2$ ). Ils ont pour cela utilisé la chimisorption de molécules réactives et l'échange isotopique hydrogène–deutérium. La fraction de groupes SiOH qui réagit avec une molécule sonde donnée reste la même pour les deux silices et cette fraction tend à diminuer avec la taille de la molécule échangée. Ils ont en outre observé que les silanols vicinaux, liés par liaison hydrogène, réagissent moins que les silanols isolés.

Zhuravlev [24,27,33,34] a fait une étude systématique par échange isotopique hydrogène–deutérium pour déterminer le nombre de silanols de surface  $\alpha_{\text{OH}}$  (en nombre de –OH par nanomètre carré) (appelé *silanol number* en anglais) sur un panel de 100 échantillons de silice ayant une surface totalement hydroxylée. La surface spécifique de ces échantillons a été mesurée par adsorption de krypton et est comprise dans une gamme allant de 9,5 à 950  $\text{m}^2/\text{g}$ . Les échantillons étudiés sont des silices amorphes de synthèse provenant d'origines différentes : gels de silice, silices pyrogéniques, aerosilogels, verres poreux. Il a trouvé une valeur moyenne (arithmétique) de 4,9  $\text{OH/nm}^2$ . Les calculs par la méthode des moindres carrés donnent une valeur de 4,6  $\text{OH/nm}^2$ . Cette valeur  $\alpha_{\text{OH}}$  est indépendante de l'origine et des caractéristiques structurales des silices amorphes complètement hydroxylées (surface spécifique, type de porosité, taille et distribution des pores, densité de tassement des particules, structure du squelette de  $\text{SiO}_2$ ). Elle est considérée comme une constante physicochimique connue dans la littérature sous le nom de constante Kiselev-Zhuravlev et vaut  $\alpha_{\text{OH}} = 4,6 \pm 0,5 \text{ OH/nm}^2$  [33]. Cette valeur est en bon accord avec la concentration de surface des atomes de silicium d'une face octaédrique de la  $\beta$ -cristobalite ( $\alpha_{\text{Si}} = 4,55 \text{ Si/nm}^2$ ) et d'une face rhomboédrique de la  $\beta$ -tridymite, comparaison faite par De Boer et Vleeskens en 1957 [30,31]. Ces phases cristallines ont été sélectionnées comme référence de par leur densité et indices de réfraction proches des silices amorphes.

Si un certain nombre de silices ne présente que des groupements hydroxyles de surface, d'autres en revanche, comme la silice de précipitation, possèdent aussi des groupes -OH dans le volume de la silice et dans les ultramicropores. D'après Zhuravlev, si l'on trace  $\delta_{\text{OH}}/S$  en fonction de  $S$ , où  $\delta_{\text{OH}}$  est la concentration massique totale des groupements OH et  $S$  la surface spécifique déterminée par adsorption de krypton, l'ensemble des points doit se trouver entre une hyperbole B ( $\delta_{\text{OH}}/S = k_1/S\gamma + \alpha_{\text{OH}}$ ) et une ligne horizontale A ( $\delta_{\text{OH}}/S = \alpha_{\text{OH}}$ ) où  $\gamma$  est la densité du squelette de la silice,  $k_1$  est le coefficient de proportionnalité correspondant à la part de volume et  $\alpha_{\text{OH}}$  est la concentration des silanols de surface (figure 9). L'hyperbole B exprime la dépendance du rapport  $\delta_{\text{OH}}/S$  avec la surface spécifique pour un état hydroxylé maximum aussi bien dans le volume de la silice qu'à sa surface. La ligne A correspond à des silices ne possédant que des silanols de surface.



### I.1.3. Modification de surface de la silice

Contrairement à la nature organique de la surface des noirs, la surface de la silice est de nature inorganique, saturée de groupements silanols (SiOH). Ces silanols confèrent un caractère hydrophile à la silice précipitée et ont aussi tendance à attirer un nuage d'eau libre. Cette surface silanol-eau est malheureusement incapable de former une liaison forte avec les élastomères qui sont de nature organophile. Ceci engendre une forte interaction charge-charge (liaisons hydrogène) et une faible interaction charge-élastomère conduisant à une faible dispersion de la silice au sein d'une matrice élastomère et ne favorise pas le transfert des contraintes du caoutchouc vers la silice. La conséquence de cet état de fait est de donner aux composites à base de silice un faible module aux forts taux d'allongement, une faible résistance à l'abrasion, une excellente résistance à la déchirure et un échauffement excessif en comparaison des composites à base de noir de carbone [46].

Pour remédier à ce problème, la solution est de rendre la silice et la matrice élastomère compatibles par la modification de chimie de surface de la silice, avant ou pendant le mélangeage. Selon Vansant *et al.* [35], la modification de chimie de surface peut être définie comme la liaison chimique de molécules ou de fragments moléculaires à une surface dans le but de changer ses propriétés chimiques ou physiques de manière contrôlée. Dans le cas des silices de renforcement des caoutchoucs, on privilégiera le greffage chimique de groupements organophiles, les composés les plus utilisés étant les organosilanes. Le chapitre IV sera notamment consacré à ces traitements de surface.

Les silanes organofonctionnels représentent les molécules de modification de surface les plus adaptées [35]. Ceux-ci présentent l'avantage de pouvoir se lier à une surface à travers plusieurs mécanismes. Les forces électrocinétiques peuvent être utilisées pour attirer ou repousser à des distances relativement importantes. A distances plus courtes, les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes et covalentes sont possibles à travers les groupements silanols. En combinant toutes ces possibilités dans une seule molécule, les silanes représentent les seules molécules compétitives sur les surfaces hydroxylées face aux molécules d'eau. Bien que les organosilanes soient disponibles sous des formes très variées, l'utilisation large est restreinte à peu de molécules.

#### I.1.3.1. Fonctionnalité des silanes

Tous les organosilanes présentent la même formule générale  $R_n-Si-X_{4-n}$ , ( $n = 0, 1, 2$  ou  $3$ ), où R est un groupe organique non hydrolysable et X un ligand hydrolysable [47]. X peut très bien être un acyloxy, une amine, un halogène ou un alcoxy. Les groupements X les plus communs sont les chlores, les éthoxy et les méthoxy. Bien que moins réactifs que les chlorosilanes [48], les alkoxysilanes, de formule  $R_nSi(OR')_{(4-n)}$  sont les espèces les plus représentées dans la modification des substrats inorganiques telles que les silices. Nous focaliserons notre attention sur cette gamme de silanes dans ce rapport.

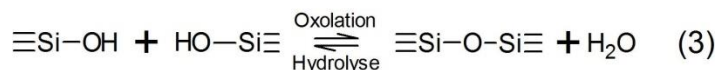
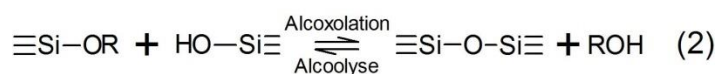
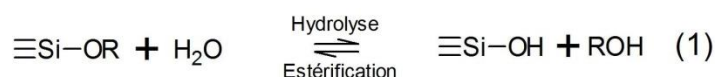


Le groupe R contient une liaison Si-C qui est stable aux réactions d'hydrolyse, en comparaison des liaisons entre un atome de silicium et un élément électronégatif [49]. La fonctionnalité R est choisie en fonction de l'environnement de la silice et des propriétés finales attendues. Si la fonction Si-R est un groupement alkyle, le silane sert simplement d'agent de recouvrement afin de rendre inactive ou de « tuer » la surface. Le but de cette manœuvre dans le domaine des matériaux caoutchouteux est de limiter les interactions charge-charge de la silice afin de faciliter sa dispersion au sein de la matrice élastomère. S'il s'agit d'une fonction réactive, le silane résultant peut former des liaisons covalentes aussi bien avec un substrat inorganique (par le groupement hydrolysable Si-X) qu'un support organique (par la fonction Si-R) [50]. On parle alors d'agent de couplage qui permet d'améliorer l'adhésion entre des phases minérales et des phases organiques, typiquement dans le domaine des composites polymères-charges minérales. Leur principal atout est de maintenir une liaison forte pendant ou après une exposition aux environnements humides. Les alkyltrialkoxysilanes organofonctionnels sont les espèces chimiques les plus souvent utilisées pour remplir cette fonction. La fonction Si-R peut devenir un agent de réticulation, utilisé pour former des liaisons covalentes entre les chaînes de polymère. Macroscopiquement, ces agents de réticulation conduisent à un écoulement affaibli des polymères aux températures élevées et la création de réseaux insolubles. La disponibilité à grande échelle de silanes organofonctionnels avec des groupements réactifs variés a conduit au développement de nouvelles technologies de réticulation pour les matériaux organiques.

### **I.1.3.2. Réactions clés**

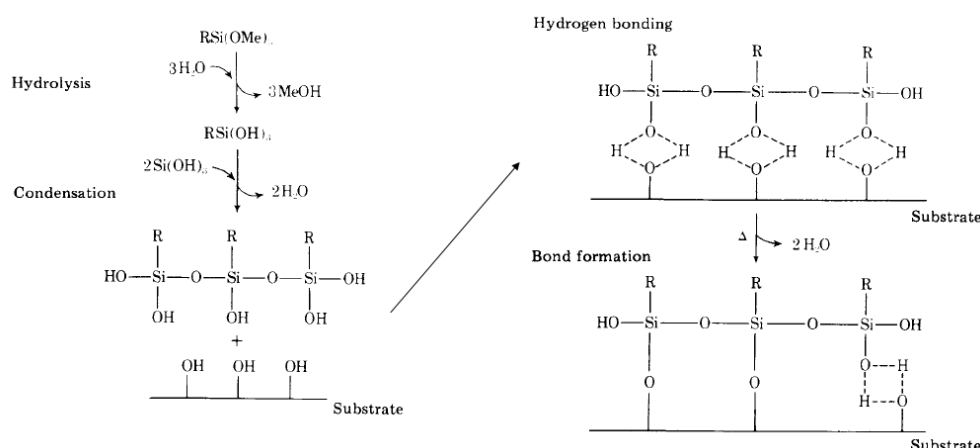
#### **I.1.3.2.a. Hydrolyse et condensation**

La réactivité des silanes organofonctionnels, seuls en solution ou vis-à-vis d'une surface de silice, fait intervenir une compétition entre deux étapes, l'hydrolyse et la condensation. Ces deux étapes ont largement été décrites dans la littérature [50–54]. L'hydrolyse (réaction 1 de la figure 10) intervient quand le silane organofonctionnel est en présence d'eau, transformant ainsi les groupements alcoyles en silanols tout en produisant de l'alcool. Dans la figure 10, on notera que les atomes de silicium ( $\equiv\text{Si}-$ ) peuvent être considérés pour les silanes et pour la silice). Une fois hydrolysé, si le silane est suffisamment concentré dans le milieu, celui-ci peut se condenser avec d'autres molécules de silane (homocondensation) et ainsi former des oligomères. Si l'une des molécules de silanes n'est pas encore hydrolysée, on a une réaction d'alcoxolation (réaction 2 de la figure 10) avec le départ d'une molécule d'alcool. En revanche, la condensation de deux molécules silanes déjà hydrolysées est une oxolation (réaction 3 de la figure 10) produisant une molécule d'eau. En présence d'une surface hydroxylée comme celle d'une silice, l'organosilane peut condenser avec les silanols de cette surface (greffage) soit par oxolation, soit par alcoxolation (moins favorable). Pour que les silanes soient convertis en bons agents de couplage, il est nécessaire de contrôler la compétition qui prend place entre l'hydrolyse et la condensation.



**Figure 10 : Réaction d'hydrolyse (1) et réactions de condensation (2) et (3) des organosilanes [54]**

La figure 11 présente un mécanisme général de greffage où les silanes (portants ici trois groupements alcoyles) d'abord hydrolysés condensent [49,55,56] avec les hydroxyles de la silice, après une étape d'adsorption par liaison hydrogène. Ce mécanisme réactionnel idéalise la réactivité des silanes. En effet, la réalité est probablement plus complexe avec la possibilité des fonctions alcoyles n'ayant pas réagi d'être hydrolysés par l'eau du milieu réactionnel. Ceux-ci peuvent alors à nouveau donner lieu à des condensations. Les silanes polyfonctionnels tels que les trialkoxysilanes peuvent donc se greffer à la surface mais aussi se polymériser.



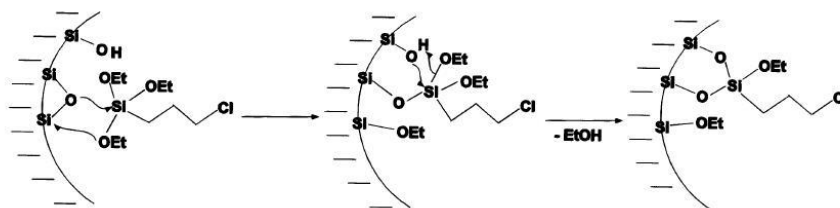
**Figure 11: Mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface d'une silice hydroxylée proposé par Arkles [49]**

Pour les silanes bi- et trifonctionnels comme les trialkoxysilanes, il est probable que des groupements alcoyles restent à la surface après le processus de greffage. Celles-ci peuvent être hydrolysées par la suite par des molécules d'eau (présentes en solution ou adsorbées en surface) pour conduire à des condensations supplémentaires.

Mercier et Pinnavaia [57] ont montré la possibilité d'une seule molécule de mercaptopropyltriméthoxysilane de réagir avec trois silanols voisins d'une silice, mais dans la mésoporosité où les silanols sont suffisamment proches. Ce cas reste peu commun, et il semble plutôt que les structures T<sup>3</sup> visibles en RMN du silicium, où les trois groupements alcoyles d'une même molécule ont réagi, soit le fait de réactions entre des molécules de silanes greffées voisines, lorsque la concentration de celles-ci est suffisante.

I.1.3.2.b. Autres réactions

Bien que le mécanisme de greffage généralement admis mette en avant la réaction de l'organosilane avec les hydroxyles de surface de la silice, un second mécanisme de greffage est évoqué dans la littérature (figure 12). Celui-ci met en avant la réaction par ouverture des ponts siloxanes de la silice [55,58–61]. Cette réaction mettrait en jeu l'attaque nucléophile des adsorbats sur les cycles siloxanes très tendus du substrat, dont la libération d'énergie serait la force motrice.



**Figure 12: Mécanisme possible de greffage des organosilanes sur un pont siloxane selon Sutra et al. [55]**

Il est également possible que l'alcool produit lors du processus d'hydrolyse condensation des silanes puisse s'adsorber à la surface de la silice et entraîner une réaction non désirée qui est l'estérification avec un silanol de la surface (réaction inverse de l'équation (1) de la figure 10 [55,62,63]. Cette réaction parasite n'est pas possible dans le cas du HCl provenant du greffage de chlorosilanes [62,64].

I.1.3.2.c. Paramètres influençant les réactions d'hydrolyse, de condensation et de greffage sur la silice.

Les réactions d'hydrolyse et de condensation ainsi que de greffage sur la silice des organosilanes a fait l'objet de bon nombre d'études dans la littérature. Ces réactions sont influencées par plusieurs paramètres (pH, groupements fonctionnels du silane, présence de catalyseur, nature du solvant organique, présence d'eau, concentration en silane, durée de la réaction). Pour chaque couple silice-silane, il convient de jouer sur ces facteurs afin de contrôler au mieux la qualité et la quantité du greffage final. Un résumé de l'influence de ces paramètres est présenté dans le tableau 4.

pH	L'hydrolyse est catalysée par un milieu acide ou basique. Alors qu'un pH neutre minimise l'hydrolyse, un pH acide va la favoriser et un pH basique va la mettre en compétition avec la condensation. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse sera une étape limitante.	[49,50,52,62–70]
Groupelements du silane	La nature des différents groupements du silane a une forte influence sur la cinétique de l'hydrolyse. Un des paramètres clés est la taille et l'encombrement stérique de ces groupements. Plus cet encombrement est important, moins l'hydrolyse est favorisée. Les effets inductif ou mésomère des groupements R et R' influencent également les cinétiques d'hydrolyse des groupes –OR'.	[49,54,58,67–76]
Catalyseur	La présence de catalyseur ainsi que leur concentration est un paramètre assez influant sur la rapidité de la réaction. Des catalyseurs connus sont les acides minéraux, l'ammoniac, l'acide acétique, KOH, les amines, KF, KH, les alcoxydes de titane, les oxydes et alcoxydes de vanadium.	[54,72,77]
Nature du solvant organique	Deux paramètres des solvants ont une influence sur le greffage des alcoxysilanes, la polarité et la disponibilité de protons labiles. Les solvants apolaires favorisent notamment le greffage au contraire des solvants polaires qui s'adsorbent fortement à la surface de la silice en empêchant l'approche des molécules de silane.	[54,73,78,79]
Eau	Le mécanisme de greffage des organosilanes sur la silice fait intervenir l'hydrolyse qui nécessite de l'eau. Si le milieu réactionnel est un solvant organique anhydre, seule l'eau présente à la surface de la silice et physisorbée peut participer à cette hydrolyse. Ce cas favorise une croissance horizontale du greffage et permet de limiter l'homo-condensation du silane avant le greffage sur la silice. Un excès d'eau promeut la dépolymérisation selon la réaction inverse de l'oxolation (réaction 3, figure 10) et peut rendre irréversible la réaction d'hydrolyse. Le greffage des silanes en milieu aqueux apporte des complications et nécessite des conditions particulières. En effet, les organosilanes insolubles dans l'eau nécessitent la présence d'un co-solvant polaire, généralement l'éthanol dans une proportion qui peut être variable.	[54,70,77,80–90]
Concentration en silane	La concentration en silane dans le milieu réactionnel influe directement sur la quantité et la qualité du greffage. L'augmentation de la concentration en silane accélère l'hydrolyse et le début de la condensation. A faible concentration, les molécules tendent à s'étaler sur la surface. Lorsque la concentration augmente, les molécules greffées se resserrent en paquets avec leurs fonctions hydrocarbonées non hydrolysables s'éloignant de la surface. Les espèces T <sup>2</sup> et T <sup>3</sup> sont favorisées lorsque la concentration est suffisante, les espèces T <sup>3</sup> nécessitant la réaction de molécules voisines. La concentration influe aussi sur la réactivité relative des silanols géminés et isolés de la silice.	[72,78,88,91]
Durée de la réaction	Selon le silane et le solvant, les durées de traitement de greffage données dans la littérature peuvent varier dans une gamme allant de 1 heure à plus de douze heures, voire trois jours. La densité de greffage augmente avec la durée de la réaction, jusqu'à un certain seuil où un reflux trop important entraînerait la réaction opposée à la condensation.	[79,80,92]

**Tableau 4 : Paramètres influents dans les réactions d'hydrolyse et condensation des silanes et de greffage sur les silices.**

#### I.1.3.2.d. Méthodes de suivi de la réaction de modification

La modification de la chimie de surface de la silice par des organosilanes peut être caractérisée par certaines des méthodes présentées dans les tableaux 2 et 3, notamment l'analyse thermogravimétrique [92–96], la spectroscopie infrarouge [26,75,76,80,97–100], la thermodésorption programmée couplée à la spectroscopie de masse [101–104], ainsi que la RMN solide du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$  [55,62,72,79,85,91,100,105–113]. Peuvent s'ajouter également l'analyse élémentaire du carbone et d'autres éléments selon la fonctionnalité des silanes [87,94,107,113–118].

L'analyse thermogravimétrique d'une silice modifiée par des greffons de silane peut avoir une perte de masse inférieure à la silice non-modifiée dans la gamme  $T_{\text{amb}}-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , du fait de la diminution de l'eau physisorbée sur les échantillons rendus organophiles. Au-delà, la perte de masse augmente du fait de la dégradation thermique des greffons organiques.

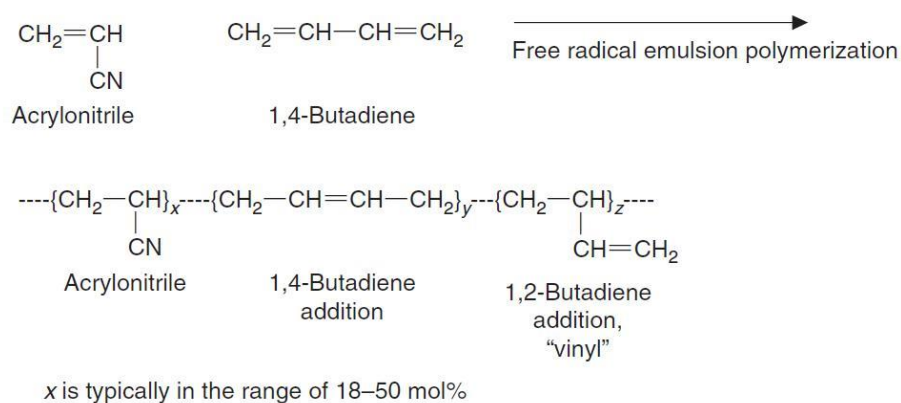
Pour la spectroscopie infrarouge, des bandes caractéristiques liées aux fonctions de la molécule du silane s'ajoutent par rapport au spectre de la silice non-modifiée. On retrouve notamment des bandes dans la région  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des liaisons C-H. Simultanément à ces apparitions de bandes, la bande à  $3747\text{ cm}^{-1}$ , attribuable aux silanols isolés, décroît en intensité, du fait de leur consommation lors de l'étape de greffage.

Dans le cas de la RMN solide du  $^{29}\text{Si}$ , assez couramment utilisée dans le cadre de la caractérisation de silices organomodifiées, la présence de greffons de silane va ajouter des composantes supplémentaires sur les spectres par rapport à celles de la silice seule (espèces  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$ , figure 8). De même que l'on utilise la notation  $\text{Q}^n$ , définie précédemment pour les atomes de silicium de la silice, ceux des organosilanes sont désignés selon la fonctionnalité de la molécule:  $\text{M}^n$ ,  $\text{D}^n$  ou  $\text{T}^n$  respectivement pour un composé mono-  $\text{R}_3\text{Si}(\text{OR}')$ , di-  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  ou trifonctionnel  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  ( $n$  étant le nombre d'atomes d'oxygène pontants liés à l'atome de silicium central). Le déplacement chimique  $\delta\text{Si}$  du silicium des espèces T, D et M est décalé vers les champs faibles ou hautes fréquences (vers la gauche) par rapport aux espèces Q. Les espèces M se situent dans la gamme allant approximativement de 0 vers 20 ppm, les espèces D de 0 à -35 ppm et enfin les espèces T de -40 à -80 ppm. Les pics caractéristiques des espèces  $\text{T}^1$ ,  $\text{T}^2$  et  $\text{T}^3$  pour le vinyltriethoxysilane sont, pour exemple, respectivement à -65,7, -71,6 et -79,8 ppm [79]. Ainsi, plus le nombre de ponts siloxanes formés est important par réaction des groupes alcoxyles, moins la fréquence de résonance est importante (décalage vers la droite). Les signaux sont, en général, déplacés d'environ 10 ppm entre le silicium mono- et bi-dentate (respectivement  $\text{T}^1$  et  $\text{T}^2$ ) et entre le silicium bi- et tri-dentate ( $\text{T}^2$  et  $\text{T}^3$ ) [91]. Quel que soit l'agent de couplage utilisé et la densité de greffage, le spectre RMN des silices traitées montrent toujours une diminution de l'aire des pics correspondant aux silanols géminés  $\text{Q}^2$  et isolés  $\text{Q}^3$  ainsi qu'une augmentation de la surface du pic correspondant aux ponts siloxanes  $\text{Q}^4$  par rapport aux spectres des silices initiales [91].

## I.2. LE CAOUTCHOUC ACRYLONITRILE BUTADIENE HYDROGENE (HNBR)

Le caoutchouc acrylonitrile butadiène hydrogéné (figure 14 et figure 17), que l'on appelle communément HNBR (*Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber*) est un copolymère de spécialité issu de l'hydrogénation du caoutchouc nitrile butadiène NBR (*Nitrile Butadiene Rubber*). Ce dernier est un copolymère comprenant des unités répétitives d'un diène conjugué et d'un nitrile  $\alpha,\beta$ -insaturé, le NBR le plus répandu provenant de la copolymérisation du butadiène et de l'acrylonitrile (figure 13). Ainsi, le HNBR comporte des unités apolaires (diène) et polaires (nitrile) et un nombre de doubles liaisons réduit par rapport au NBR.

### I.2.1. Le NBR



**Figure 13: Structure du NBR et son obtention à partir du butadiène et de l'acrylonitrile [119]**

Le NBR a été développé en 1929 par Konrad et Tschunkur et a été mis sur le marché par la société I.G. Farbenindustrie (ou I.G. Farben) en 1934 sous la marque Buna N [120,121]. Ce nom a été modifié plus tard sous la dénomination Perbunan®. Sa bonne résistance aux huiles, aux carburants et à la température en ont fait un élastomère très important dans le marché du caoutchouc industriel et dans le domaine de l'automobile hors pneumatiques. Le NBR est considéré comme l'élastomère qui résiste aux huiles, carburants et à la température le plus important dans le monde [122]. Cette résistance aux huiles ou oléophobie vient de la polarité du groupement acrylonitrile. La synthèse du NBR peut se faire par polymérisation en batch, polymérisation continue, polymérisation à chaud, polymérisation à froid, avec une distribution en masse large ou étroite, divers système d'émulsion et de coagulation. Un nombre de grades important est donc disponible, avec des teneurs en acrylonitrile (ACN) compris dans une gamme de 18 à 50 % et avec une viscosité de Mooney (voir en annexe 1.) allant de 25 à 120 (figure 13). Le procédé de polymérisation à froid reste la méthode dominante du marché qui donne des polymères plutôt linéaires avec de meilleures propriétés de traitement (processing). Une polymérisation à chaud conduit à des polymères branchés ayant une meilleure adhérence (*green strength*).

Les taux d'ACN les plus communs du marché sont compris entre 31 et 35 %. Dans la copolymérisation radicalaire conduisant au NBR, les monomères sont liés de façon aléatoire. Les séquences de monomère dépendent du ratio entre les deux monomères. Dans le cas d'une synthèse à haute teneur relative en acrylonitrile, le copolymère résultant contient moins de butadiène qui peut être source de branchement. Le produit final apparaîtra donc moins branché. La régularité de l'addition de monomère en polymérisation radicalaire dépend largement du ratio des monomères pendant la polymérisation ainsi que de la température. Dans un mélange de monomère azéotropique, l'addition de butadiène et d'acrylonitrile aux chaînes polymère est principalement alternée. Cependant, si le butadiène ou l'acrylonitrile se prépolymérisent, les chaînes finales pourront présenter des petits blocs de l'un ou l'autre type de monomère.

Dans une polymérisation radicalaire en émulsion du NBR, la distribution entre les unités butadiène et acrylonitrile est largement statistique. De la même manière, l'alternance des unités 1,4 trans, 1,4 cis et 1,2 est aléatoire. Un NBR préparé à 28 °C présente un taux de 12,4% d'unités –cis, 77,6% d'unités –trans et 10% d'unités vinyles. Plus la température de synthèse augmente, plus la formation d'unités 1,4-cis est favorisée au dépend des unités 1,4-trans. Par contre la température ne joue pas sur la teneur en unités vinyles. Ce manque d'uniformité dans la structure du NBR ne permet pas sa cristallisation sous contrainte, ce qui conduit à de faibles valeurs de résistance à la traction si l'élastomère n'est pas chargé.

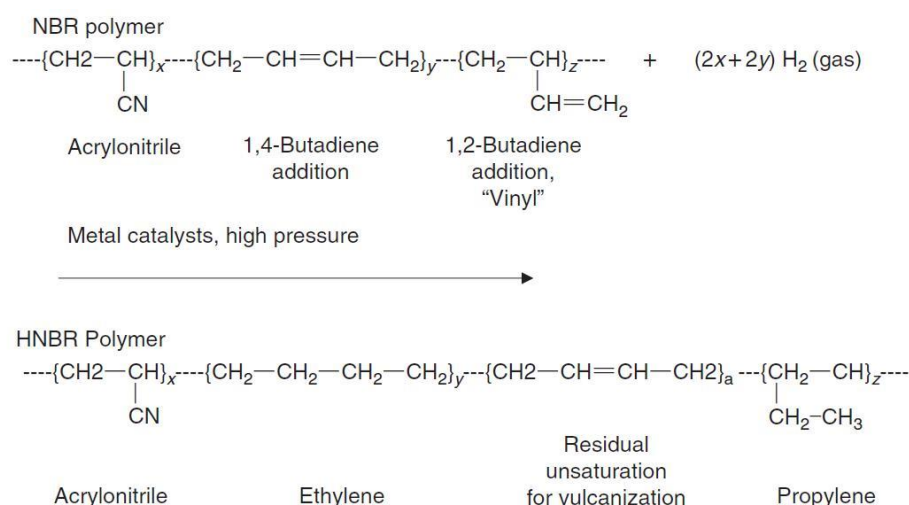
La composition et les propriétés mécaniques des caoutchoucs NBR vulcanisés ne dépendent pas de la température de polymérisation mais principalement du branchement des chaînes.

### 1.2.2. Le HNBR

Le NBR a été connu de nombreuses années pour son rapport favorable entre la tenue aux huiles et carburants et son coût. Cependant, sa capacité est limitée quand il est exposé à un environnement sévère, à cause de la présence des doubles liaisons dans son squelette. Pour contrer ce problème est apparue l'idée de modifier le NBR en éliminant ses doubles liaisons par hydrogénation et d'obtenir ainsi le HNBR (figure 14 et figure 17). Ce produit possède la même résistance à l'ozone et à la température qu'un polymère au squelette saturé et garde les bénéfices de résistance aux huiles et carburants des unités acrylonitrile.

C'est dans les années 1970, début 80, que les scientifiques de la société Bayer AG ont développé le HNBR. Le HNBR fut d'abord commercialisé par Zeon Corporation (Takaoka, Japon) sous le nom de Zetpol® en 1984 qui fut suivi de très près par Bayer, actuellement Lanxess (Orange, Texas et Leverkusen, Allemagne) avec la commercialisation du Therban® [10].

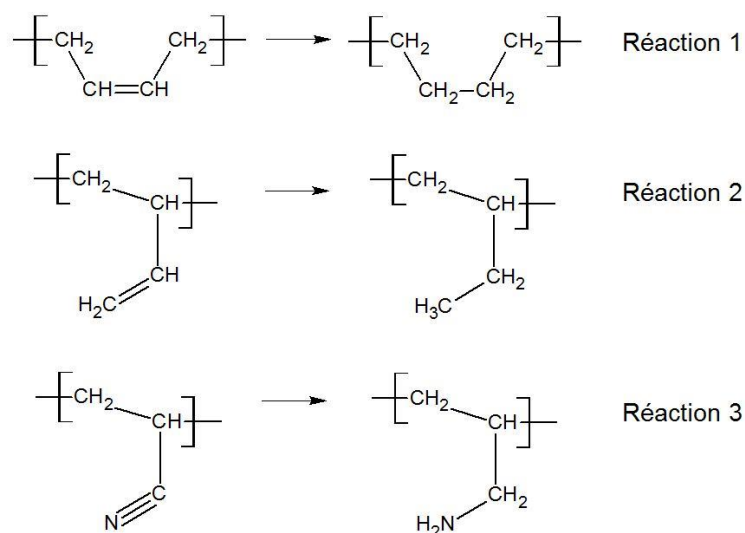
### I.2.2.1. Synthèse du HNBR



**Figure 14: Structure du HNBR et son obtention par hydrogénation du NBR [119]**

Le HNBR est préparé par hydrogénation catalytique du NBR qui est lui-même polymérisé en émulsion (figure 14).

Il est important de noter que pour répondre aux caractéristiques souhaitées du HNBR (résistance à l'ozone et à la température apportée par un squelette saturé et résistance aux huiles et carburants fournie par l'ACN), l'hydrogénation doit être parfaitement contrôlée. En effet, trois réactions sont possibles comme on peut l'observer sur la figure 15.



**Figure 15: Réactions d'hydrogénation des doubles liaisons du HNBR**

Des trois réactions d'hydrogénation possibles, seules les réactions 1 et 2 sont intéressantes et souhaitées. La réaction 3 est indésirable puisque qu'elle conduirait à perdre les avantages de l'acrylonitrile (résistance aux huiles).

La littérature fournit un panel important de procédés concernant cette hydrogénation. Nous ne présentons ici que quelques-unes de ces méthodes.



Le NBR polymérisé est dissout dans un solvant approprié tel qu'un hydrocarbure chloré comme le chlorobenzène, ou de l'éthyl méthyl cétone (butanone). L'addition de dihydrogène sous pression à température élevée, associé à un catalyseur particulier à base de métaux noble comme le rhodium [123–125], le palladium ou le ruthenium [126], ou encore l'osmium [127,128] entraîne l'hydrogénation sélective des doubles liaisons du polymère. De ce fait, la triple liaison  $C\equiv N$  de l'unité acrylonitrile n'est pas altérée et permet de conserver l'avantage de sa résistance aux huiles. Le polymère est récupéré après avoir retiré le solvant. Il est aussi possible d'effectuer une hydrogénation du HNBR directement en émulsion [129–132] à l'aide par exemple du catalyseur de Wilkinson  $RhCl(PPh_3)_3$ . Ceci a un intérêt écologique puisque ce procédé évite l'utilisation de solvants organiques.

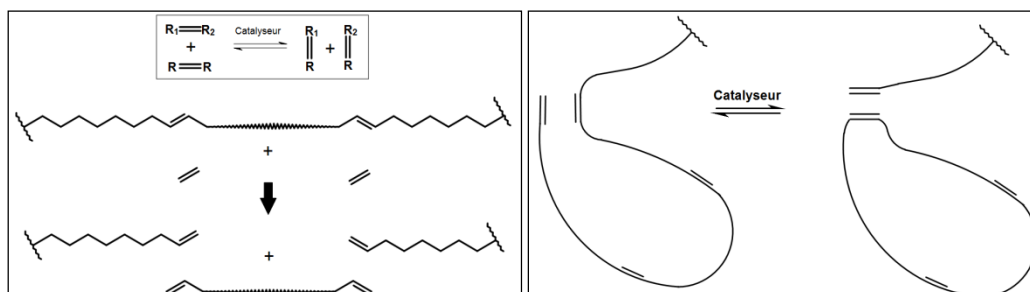
Grâce au contrôle de la polymérisation du NBR et de l'hydrogénation de celui-ci, différents grades de HNBR sont produits actuellement, contenant divers taux d'acrylonitrile, différents pourcentages de doubles liaisons résiduelles et ayant diverses viscosités de Mooney (reliées à la masse molaire). Les doubles liaisons résiduelles permettent de fournir des sites pour la vulcanisation au soufre ou au peroxyde. Une différence de coût importante existe entre le NBR et le HNBR. En effet, un NBR commun (33 % en mole d'ACN, viscosité de Mooney de 50 (ML1+4 à 100 °C)) à un coût de l'ordre de 1 dollar la livre. Les étapes additionnelles impliquant la redissolution, l'hydrogénation catalytique, l'extraction de solvant et le séchage donnent au HNBR un coût allant de 12 à 16 dollars par livre. Néanmoins, le bénéfice apporté par la résistance thermique et les propriétés physiques font du HNBR un élastomère viable sur le marché.

#### **1.2.2.2. Réduction de la masse moléculaire des polymères [133]**

Une limitation de la synthèse du HNBR est sa viscosité relativement importante. En effet, l'hydrogénation du NBR peut augmenter jusqu'à quasiment deux fois la viscosité de Mooney du produit initial, de par la conversion des doubles liaisons  $C=C$  en séquences de simples liaisons le long des chaînes de polymère [134]. Une viscosité trop importante entrave la mise en œuvre industrielle du matériau. Diverses procédures ont été testées dans l'optique de réduire la masse moléculaire par voie mécanique (cisaillement...), ou encore par voie chimique (utilisation d'acide fort par exemple). Cependant, celles-ci ont le désavantage d'introduire des groupements fonctionnels non souhaités dans le polymère et donc de changer la microstructure, pouvant changer les propriétés du matériau. Une autre conséquence est l'élargissement de la polydispersité des masses moléculaires.

Afin de remédier à ce problème, une autre solution a été développée. Elle consiste en la dégradation des polymères insaturés en produits de faibles masses moléculaires par utilisation de la métathèse des oléfines, (en anglais *metathesis degradation*). Celle-ci consiste à couper les chaînes en fragments au niveau des insaturations en ajoutant des co-oléfinés de faible masse molaire associées à un catalyseur approprié à base d'un métal de transition (Molybdène, Tungstène, Ruthénium) comme le catalyseur de Grubb.

La figure 16 présente le mécanisme de la métathèse des oléfines dans le cas de la dégradation de polymère [135]. Cette méthode a la particularité d'homogénéiser la longueur des chaînes du polymère et donc de décroître la polydispersité des masses moléculaires, ce qui est avantageux. Il est à noter que la formation de macrocycles est possible dans ce procédé puisque les réactions intramoléculaires ne sont pas interdites (figure 16 à droite) [136].

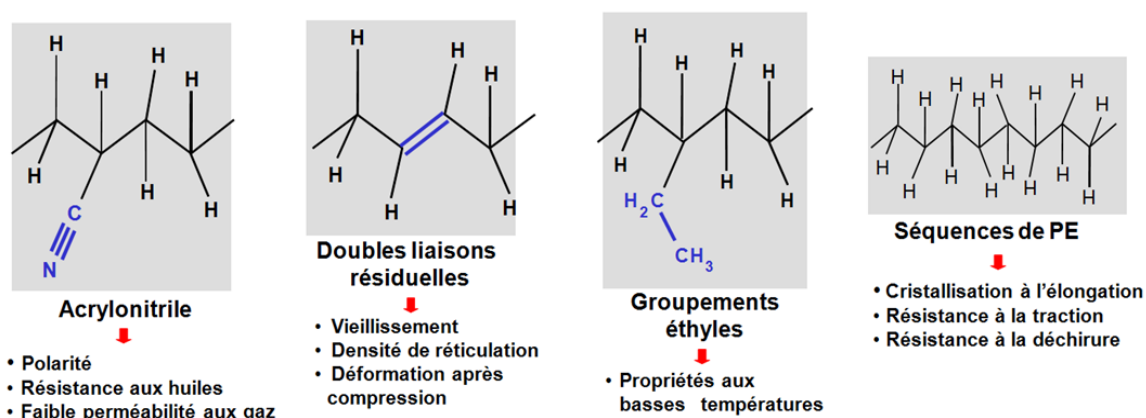


**Figure 16: Schématisation du mécanisme de dégradation des polymères insaturés par la métathèse des oléfines**

La synthèse du HNBR de masse moléculaire réduite se fait donc par la dégradation préalable du NBR de grande taille par la métathèse des oléfines, suivie de son hydrogénation. Cet ordre est nécessaire puisque la métathèse nécessite les doubles liaisons du squelette carboné du NBR, celles-ci étant en nombre insuffisant dans le HNBR.

### I.2.2.3. Propriétés du HNBR

Le HNBR est un polymère de spécialité extrêmement résistant. Le fait d'enlever au squelette du NBR ses doubles liaisons permet d'améliorer la résistance à l'ozone, à la déchirure, à l'abrasion et sa résistance à la traction. Les propriétés des HNBR sont affectées par plusieurs paramètres tels que la teneur en acrylonitrile, la distribution en monomères, la microstructure du butadiène (spécialement le ratio entre la structure 1,2 et 1,4), le degré de branchement ou de réticulation, la masse moléculaire et sa distribution, et le degré d'hydrogénation. La figure 17 montre les différents groupements contenus dans le HNBR et leurs effets sur les propriétés du matériau.

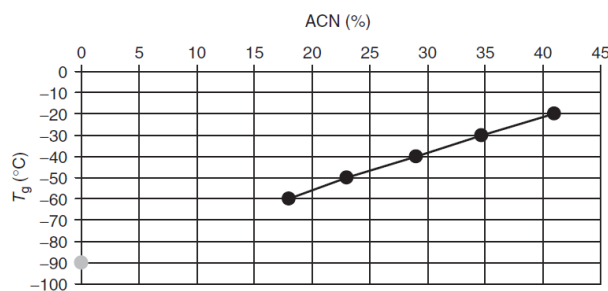


**Figure 17: Présentation des groupements du HNBR et leurs effets sur les propriétés de l'élastomère [137]**

Tout comme pour le NBR, l'augmentation du taux d'acrylonitrile (ACN) améliore la ténacité du HNBR aux milieux non-polaires (huiles et carburants). Le gonflement est ainsi réduit par les groupements nitrile polaires qui minimisent l'interaction avec les milieux chimiques apolaires [138]. La réduction du taux d'ACN (ou augmentation des groupements éthyles) améliore les propriétés de l'élastomère aux faibles températures. L'augmentation du taux de saturation du polymère améliore la tenue à la température et le comportement en vieillissement (causé par l'oxydation des doubles liaisons résiduelles) du polymère.

#### I.2.2.3.a. Transition vitreuse

La transition vitreuse d'un caoutchouc acrylonitrile butadiène dépend de plusieurs paramètres. Sa température augmente notamment lorsque la teneur en acrylonitrile est accrue. Comme le suggère la théorie de Gordon et Taylor sur les copolymères [139], la température de transition vitreuse augmente linéairement dans une gamme définie par les transitions vitreuses des deux homopolymères correspondant (figure 18) [122].



**Figure 18: Influence de la teneur en acrylonitrile sur la T<sub>g</sub> du NBR [122]**

Néanmoins, plusieurs études contredisent cet aspect dans le cas du NBR. Une étude de Chandler et Collins par analyse thermodifférentielle (ATD) montre la présence de deux transitions vitreuses pour des NBR ayant un taux d'acrylonitrile inférieur à 36% [140]. Ceci a été confirmé par Ambler [141]. Selon son étude, ce comportement serait la conséquence d'une incompatibilité entre les différents copolymères qui intervient quand la conversion de la copolymérisation est avancée. L'étude de Landi [142] par calorimétrie différentielle à balayage (DSC de l'anglais *differential scanning calorimetry*) montre que l'apparition de deux transitions vitreuses est lié à la dérive de composition avec le degré de conversion des monomères après l'introduction initiale de tout le monomère dans le réacteur.

D'après Obrecht *et al.* [143], en augmentant la teneur en acrylonitrile d'un HNBR, deux phases sont distinguables. Dans la première, à un taux en ACN inférieur à 40 %, la T<sub>g</sub> du polymère est constante avec ce taux, autour de -25 °C. Comparativement au NBR, il faut donc dépasser cette limite de 40 % pour qu'un apport supplémentaire de groupements ACN déplace la T<sub>g</sub> à des températures plus élevées. De même, Braun *et al.* [144] trouvent que la T<sub>g</sub> suit un plateau vers -22 °C en dessous de cette valeur de 40 % d'ACN. Par contre, Severe [145] n'a pas confirmé cette tendance dans ses études; les NBR et HNBR ne présentent pas de double transition vitreuse comme signalé dans les deux études déjà cités [140–142].

Des études sur l'effet de l'hydrogénation du segment diène sur la température de la  $T_g$  ont été également menées. Eisele *et al.* [146] observèrent, sur des HNBR possédant un taux fixe de 34 % en masse d'acrylonitrile, l'élévation de la température de transition vitreuse simultanément avec l'augmentation du taux d'hydrogénation. Selon Sawada [147], une fois le NBR hydrogéné, la  $T_g$  est comprise dans une gamme de température allant de -15 à -40 °C et dépend de la teneur en acrylonitrile. Si cette dernière est élevée, la  $T_g$  ne varie quasiment pas avec le taux d'hydrogénation, alors que dans le cas de faibles taux d'acrylonitrile, la  $T_g$  suit le taux d'hydrogénation, confirmant la conclusion de Eisele *et al.* D'après les travaux de Severe [145,148], la variation de la  $T_g$  des NBR et HNBR semble plutôt complexe selon le seul paramètre du taux d'hydrogénation. Pour un taux d'ACN fixe de 35-36 % en masse, la  $T_g$  est presque équivalente entre les deux extrêmes, le NBR et le HNBR totalement hydrogéné ayant moins de 1 % de doubles liaisons résiduelles. Entre ces deux échantillons, la  $T_g$  semble passer par un minimum.

#### I.2.2.3.b. Le HNBR et la cristallisation

Des analyses de DSC, de diffraction des rayons X aux grands angles et des mesures de contrainte-allongement sur des échantillons de HNBR bruts et chargés au noir de carbone ont montré une cristallinité dans le cas de teneur en ACN de 19 et 48 % [143]. Braun a montré que des échantillons de HNBR à faible teneur en acrylonitrile (jusqu'à 48 %) sont capables de se cristalliser sous étirement. Néanmoins, le point de fusion et l'endotherme de fusion décroissent avec la teneur en ACN. Selon Braun, cela est le résultat d'une alternance de séquences de  $(CH_2)_2$  et de  $CH_2CHCN$ . La cristallisation des échantillons analysés se situe dans une gamme de température allant de la  $T_g$  à -7 °C et la température de fusion est à 39 °C. La vitesse de cristallisation d'échantillons au repos est faible à température ambiante, mais augmente avec étirement. La cristallisation induite par étirement est dépendante de la température. Le cristal ainsi formé ne fond pas après avoir retiré la contrainte appliquée. De même, Sawada confirme la tendance à la cristallisation sous contrainte, à basse (ACN<30 %) et même à haute (ACN>35 %) teneur en acrylonitrile. Il suggère que dans ce dernier cas les unités répétitives sont les acrylonitriles, tandis que les unités répétitives sont les éthylènes lorsque le taux d'acrylonitrile est faible [147]. D'après Severe [145], le HNBR montre une capacité à cristalliser, que ce soit sous contrainte d'étirement ou non.

#### I.2.2.3.c. Propriétés mécaniques des HNBR : effets des charges et des systèmes réticulés

Les propriétés de traction du HNBR non chargé et réticulé par le soufre ou par un peroxyde sont dépendantes du degré de saturation de la partie butadiène [143,147]. En effet, lorsque le degré d'hydrogénation augmente, la contrainte à un allongement donné augmente aussi, à température ambiante. L'ajout de charge n'influence pas cette dépendance. Par contre, à 100 °C, cette dépendance de la contrainte avec l'hydrogénation disparaît [146].

Une étude effectuée par Thormer sur des systèmes réticulés montre que la vulcanisation par le soufre conduit à une plus haute élongation à la rupture, une plus grande résistance à la déchirure et à de meilleures performances dynamiques qu'une réticulation effectuée par un peroxyde, et cela quel que soit le degré d'hydrogénation [149].

Une étude menée par Nagata *et al.* [150] montre que des échantillons vulcanisés de HNBR et chargés par du méthacrylate de zinc présentent les meilleures performances de résistance à la traction de tous les caoutchoucs chargés et résistants aux huiles (NBR, élastomères polyacryliques, élastomères d'épichlorhydrine, polychloroprène...), et ceci devant le couple HNBR–noir de carbone.

#### **I.2.2.3.d. Résistance à l'ozone, vieillissement et dégradation du HNBR**

Le HNBR présente une excellente tenue à l'ozone, similaire au polychloroprène comme en témoigne l'étude de Nakagawa [151]. Cette tenue à l'ozone est bonne dans le cas d'un HNBR totalement hydrogéné même sans ajout d'antiozonants. Des analyses thermogravimétriques (ATG) montrent la supériorité en tenue en température des HNBR par rapport au NBR [152]. Cette résistance thermique peut en outre être améliorée par l'ajout d'argile dans les mélanges réticulés et de manière encore plus importante par l'ajout simultané d'argile et de nanotubes de carbone. Ces charges ne modifient pas le processus de dégradation du HNBR qui se décompose toujours en oléfines avec des groupes terminaux qui sont soit des doubles liaisons, soit de l'acétonitrile. Leur effet est simplement un rôle barrière qui limite la vitesse de diffusion des produits de dégradation. La coexistence d'argile et de noir de carbone peut former des couches protectrices (*char*) avec capacité de barrière supérieure à l'argile seule [153]. La dégradation thermique semble aussi indépendante du type de réticulation, de la densité du réseau et du taux de charge employé. Le HNBR montre des performances en température supérieures à celles notamment du caoutchouc naturel (NR) ou du caoutchouc styrène butadiène (SBR). Les composés à base de HNBR peuvent garder jusqu'à environ 93 % de sa résistance à l'abrasion après 72 heures de vieillissement à 125 °C. Cette résistance à l'abrasion est d'ailleurs six à sept fois meilleure que les autres systèmes étudiés (NR, SBR) [154,155].

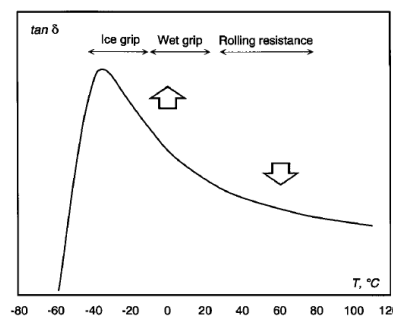
#### **I.2.2.4. Applications du HNBR**

Toutes les bonnes propriétés citées précédemment expliquent la grande diffusion des NBR et HNBR dans l'industrie automobile [119]. Les applications courantes sont les joints d'étanchéité, notamment des moteurs diesel. Ces joints doivent subir des températures de l'ordre de 100 °C–120 °C sous exposition d'huile moteur et de liquide de refroidissement. Le NBR non hydrogéné ne serait pas capable de résister à ces conditions. Les courroies de distribution représentent une autre application importante du HNBR. Celles-ci subissent des gammes de températures allant de 125 °C à 150 °C. Les courroies doivent en outre résister à un contact statique et dynamique avec de l'ozone et présenter une bonne tenue mécanique

dynamique. Le HNBR peut aussi être utilisé dans les joints toriques des systèmes d'air conditionné, puisqu'il résiste parfaitement aux réfrigérants, aux polyalkalene glycol et lubrifiants. Sa flexibilité à basse température est aussi un atout puisque que cela permet d'éviter les fuites de réfrigérant en hiver. Dans les systèmes de direction assisté, un tube en HNBR permet de résister à la chaleur, à l'effritement et à l'ozone sur sa partie externe et à un fluide hydraulique minéral à l'intérieur du tube. D'autres applications de joints, de gaines de câbles électriques, etc., sont bien sûr possibles pour le HNBR.

### I.3. LES COMPOSITES ELASTOMERES - RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES ET LES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES DU POLYMER ET DE LA CHARGE

La dissipation d'énergie observée lors d'une déformation dynamique d'un matériau viscoélastique est fortement affectée par l'incorporation de charges renforçantes. La dissipation contrôle le module de perte et l'angle de déphasage ( $\tan \delta$ ). Ce facteur revêt une importance particulière pour les composés à base de caoutchouc et conditionne leurs performances d'usage, étant donné que ces performances sont associées au niveau de chaleur générée et à la tenue en fatigue, dans les applications d'amortissement et à la résistance au roulement et la tenue de route pour l'automobile à titre d'exemple.



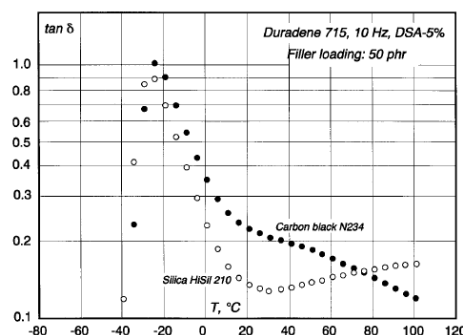
**Figure 19:  $\tan \delta$  d'un élastomère en fonction de la température à 1 Hz. Dans le cas d'un pneumatique, les flèches représentent les modifications recherchées [156]**

Ces considérations énergétiques ont pris leur envol avec l'introduction de la silice et la technologie des silanes. Considérons le domaine automobile où les élastomères sont largement représentés par les pneumatiques. Le bilan énergétique de la rotation d'un pneu peut être décomposé en plusieurs processus (figure 19). La résistance au roulement, à titre d'exemple, est liée à la circulation du pneu, ce qui correspond à une gamme de fréquences de 10-100 Hz et une échelle de température de l'ordre de 50-80°C. La tenue de route est quant à elle gouvernée par les contraintes générées localement entre la surface du caoutchouc du pneu et la surface de l'enrobé bitumineux de la route avec sa rugosité. La fréquence est dans

ce cas trop élevée à température ambiante,  $10^4$ – $10^7$  Hz, pour que les propriétés dynamiques et la dissipation d'énergie soient mesurables. C'est la raison pour laquelle les comportements à ces hautes fréquences sont estimés à partir des résultats obtenus à des fréquences de l'ordre de 1-100 Hz, aisément atteignables par les appareillages de mesure disponibles. L'appréciation des comportement dynamiques à haute fréquence est concrétisée par l'application du principe d'équivalence temps-température (autrement dénommé relation de WLF de ses auteurs Williams, Landel et Ferry [157]). Pour ce faire, les courbes maîtresses de chaque propriétés (module élastique, module de perte et  $\tan \delta$ ) doivent être tracées en tenant compte du fait que le facteur de translation, pour les polymères chargés, peut être différent pour les trois variables. Les comportements à haute fréquence-haute température sont donc estimés à des fréquences-températures nettement moins élevées grâce à la détermination préalable du facteur de translation viscoélastique caractéristique du polymère en question.

A titre d'exemple, du point de vu viscoélastique, une bonne formulation d'une bande de roulement d'un pneumatique doit produire un matériau qui minimise la formation de chaleur dynamique, ce qui implique que la valeur de  $\tan \delta$  (ou le module de perte) soit le plus faible possible à 50–80°C et 10–100 Hz pour obtenir la plus faible résistance au roulement et consommation d'essence. Conjointement, pour avoir une bonne tenue de route, l'amortissement doit être le plus élevée possible à haute fréquence ce qui correspond, pour le type d'élastomère utilisé actuellement dans cette application, à des température de -20 à 0 °C à 10–100 Hz (figure 19). Bien que la tenue de route soit plus compliquée que cela, cette approche a l'avantage de rationaliser les objectifs visés. À partir de ces constats, on a cherché quels sont les leviers sur lesquels il convient de jouer pour faire adapter la structure des matériaux aux propriétés et comportements escomptés. Il s'est avéré que la nature du polymère (IR, BR, SBR, SSBR...) ou sa modification (insaturation, introduction de groupement polaire, mercaptan HCN...) la nature de la charge (noir de carbone, silice...) et la modification de sa surface (graphitisation du noir de carbone, silanisation de la silice...) sont des pistes sur lesquels il convient de s'engager pour établir une relation structure–propriété dans le but d'exercer un contrôle des propriétés dynamiques de ces matériaux.

Dans cette perspective le NC de la figure 20 apparaît plus adapté que la silice pour l'application pneumatique, étant donné que sa capacité à dissiper l'énergie est plus faible que celle de la silice aux températures élevées et plus forte à basse température. Ainsi, pour améliorer les performances de cette silice, en vue de l'application indiquée, il convient d'apporter les modifications adéquates au système polymère-charge en question (i.e. augmenter la dissipation à basse température et la diminuer à haute température pour la silice de la figure 27). Apporter une telle "distorsion" au spectre de la relaxation n'est pas si simple, comme nous allons le démontrer dans le paragraphe suivant.

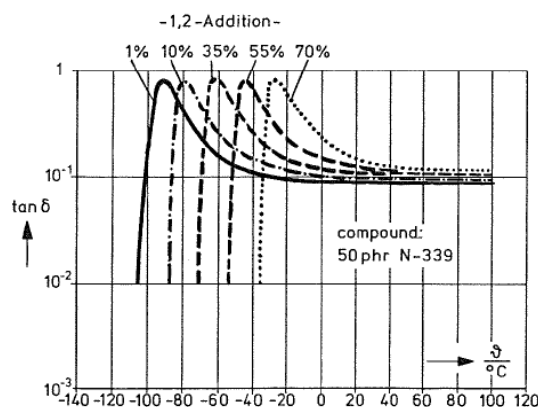


**Figure 20: Dépendance de  $\tan \delta$  avec la température. Différence entre un S-SBR réticulé chargé avec un NC et un autre chargé avec une silice [156]**

Regardons plus précisément quels sont les paramètres cités dans la littérature, aussi bien du côté polymère que du côté charge, et qui participent à l'évolution du niveau de dissipation d'énergie dans les polymères, et surtout à travers l'introduction de la charge. Cette discussion se résume à évaluer la dépendance à la température des propriétés viscoélastiques.

### I.3.1. Effet du polymère

Les leviers les plus pratiques pour modifier la dépendance des propriétés viscoélastiques à la température, dans le domaine du plateau caoutchoutique, sont basés sur la modification structurelle du polymère. En effet, il est de coutume de manipuler les microstructures des élastomères à partir de leur synthèse, par l'ajustement, par exemple, du rapport entre la conformation 1,2 et les conformations 1,4 dans la synthèse du polybutadiène (figure 21), ou la teneur en styrène dans les SBR, ou l'addition 3,4 dans la polymérisation des polyisoprènes, sans parler de la nature même du polymère, ce qui donne une infinité de structures envisageables.



**Figure 21: Effet de la conformation 1,2 sur  $\tan \delta$  en fonction de la température dans le cas de polybutadiènes chargés au noir de carbone [158]**

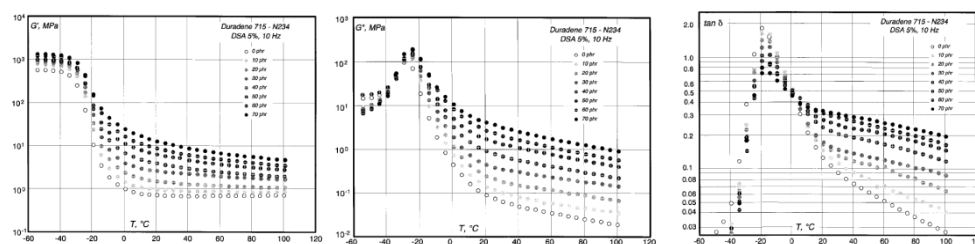
De telles modifications produisent généralement des déplacements monotones des  $T_g$  de l'ensemble du spectre de la relaxation. Il apparaît que l'augmentation de la conformation 1,2 du polybutadiène permet de couvrir une palette de  $T_g$  allant de -100 °C à pratiquement température ambiante, ainsi que l'augmentation de la teneur en styrène dans le SBR ou de



l'addition 3,4 dans les polyisoprènes induisent l'accroissement de l'amortissement dans l'ensemble du plateau caoutchoutique, donc à toutes les fréquences [158]. Si ceci est indiqué du côté des basses températures (tenue de route pour l'application pneumatique) il ne l'est pas du tout pour la résistance au roulement. Ce type de modification ne permet donc pas d'aboutir à la "distorsion" escomptée du spectre de la relaxation.

### 1.3.2. Effet du taux de charge

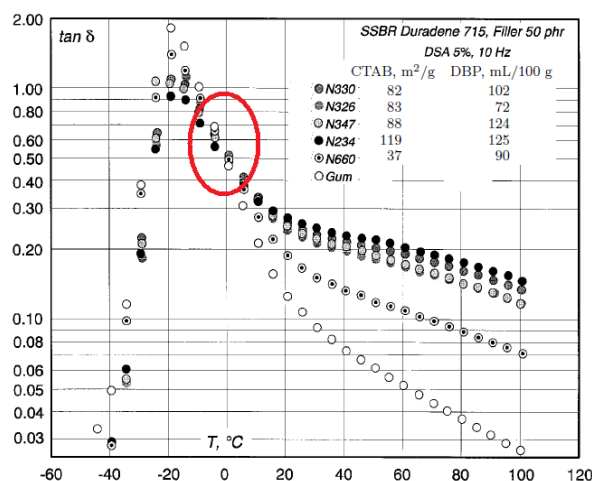
L'effet de l'ajout de la charge dans une matrice élastomère est également aussi monotone que celui de la  $T_g$ , du moins en ce qui concerne les modules. Si le module élastique et le module de perte s'accroissent effectivement sur l'ensemble du plateau caoutchoutique, ils n'évoluent pas dans les mêmes proportions sur toutes les températures. Par conséquent,  $\tan \delta$  se voit augmenté aux températures élevées et peut même être diminué dans la région de la transition vitreuse. Cette diminution est souvent associée avec la diminution de la fraction polymère dans le mélange, il n'est donc pas attribuable au comportement de la phase polymère. La figure 22 présente le cas du SSBR-NC [156] mais d'autres exemples sont disponibles dans la littérature, par exemple [159]. De ce fait, l'ajout de la charge, en tant que tel, ne permet non plus pas d'aboutir à la "distorsion" escomptée du spectre de la relaxation.



**Figure 22: Evolution en fonction de la température du module de conservation (gauche), du module de perte (milieu) et de  $\tan \delta$  (droite) d'un SBR solution selon le taux de noir de carbone [156]**

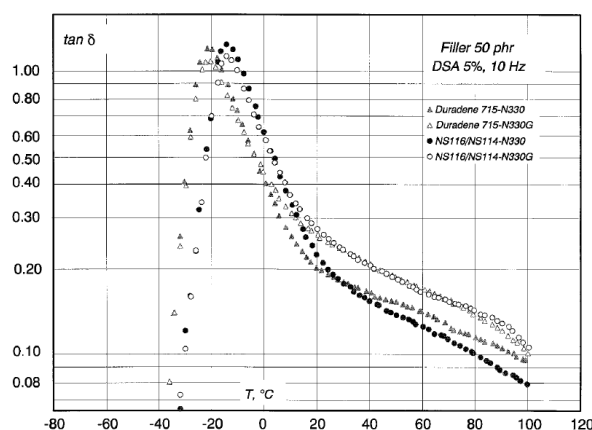
### 1.3.3. Effet des indices de la charge

Si l'ajout de la charge modifie grandement, mais de façon monotone, le spectre de la relaxation dynamique d'un élastomère, il a été remarqué que plus la charge est renforçante (haut niveau de structure et haute surface spécifique) plus important est son pouvoir de modifier le spectre de relaxation. Ainsi, l'augmentation de la structure, et surtout de la surface spécifique, se traduit par une modification importante de  $\tan \delta$ , qui devient plus élevée aux hautes températures, mais là aussi d'une façon monotone, et plus faible dans la zone de transition vitreuse (figure 23). Ici encore, le caractère renforçant de la charge (surface et structure) ne permet pas d'aboutir à la "distorsion" escomptée du spectre de la relaxation.



**Figure 23: Influence du niveau de structure et de la surface spécifique des noirs de carbone sur  $\tan \delta$  en fonction de la température à 10 Hz pour un SBR solution chargé à un taux de 50 phr [156]**

### 1.3.4. Effet de la chimie de surface de la charge (et donc des interactions polymère-surface)

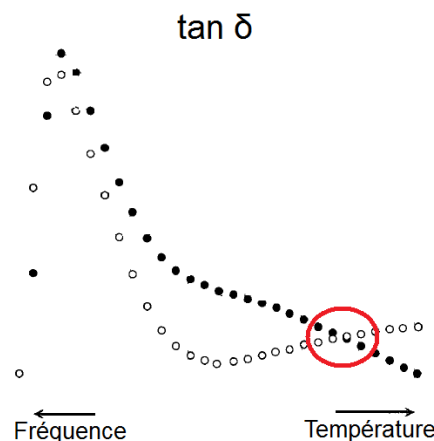


**Figure 24: Influence sur  $\tan \delta$  en fonction de la température à 10 Hz de la graphitisation d'un noir de carbone sur des SBR réticulés chargés à 50phr [156]**

La constatation qui stipule que plus la charge est renforçante (haute structure et/ou surface), plus élevé est son pouvoir de dissipation à haute température, ne semble pas être transposable à tout système polymère-charge, en général. La graphitisation du noir de carbone est connue pour son effet néfaste sur sa chimie de surface et, par ce biais, sur ses interactions avec le polymère. Il a été constaté cependant que la graphitisation du NC, 330G, augmente la dissipation d'énergie à haute température des vulcanisats à base de SSBR ainsi qu'à base de SSBR modifié en bout de chaîne par des groupements réactifs diéthylamino-benzophénone (NS116/NS114); plus la charge est renforçante (NC 330 non-graphitisé), plus faible est son pouvoir de dissipation aux hautes températures (figure 24). Il est à noter que rendre organophile la surface de la silice originellement hydrophile, par greffage d'un agent de recouvrement, produit un effet comparable à celle de la graphitisation sur le NC. Dans la même figure 24, l'effet de la modification des bouts de chaînes polymère ne peut pas être

expliqué par un glissement régulier de la  $T_g$  du polymère. Dans ces cas, les modifications de surface, d'une façon ou d'une autre, semblent permettre d'aboutir à une sorte de "distorsion" du spectre de la relaxation dans un sens qui reste à élucider.

Il apparaît que lorsqu'on impose une modification dans l'objectif d'aboutir à des effets de dissipation antagonistes, "distorsion", dans des zones de températures et/ou fréquences adjacentes il est inéluctable de créer un point de croisement des courbes de relaxation, avant et après modification, qui sépare la zone de température dans laquelle la dissipation est inhibée de celle où elle est augmentée comme schématisé en figure 25.



**Figure 25: Apparition d'un point de croisement en fonction de la température (ou fréquence) si la modification de la charge induit une "distorsion" sur la courbe de relaxation dynamique**

Les constatations expérimentales portent à penser qu'il doit y avoir une relation entre:

- d'une part, la modification de surface de la charge: sa nature [active (agent de couplage), inactive (agent de recouvrement), mixte...] et son taux (partiel ou totale)
- et d'autre part, le spectre de relaxation dynamique du polymère chargé: son déplacement translationnel (suite au déplacement de la  $T_g$ ) ou sa "distorsion" (modification spécifique du comportement dynamique sur une portion déterminée du spectre)

Cette relation n'est pas tout à fait élucidée; nous tenterons, dans ce travail, d'approfondir cette question.

## **I.4. LA MICROCALORIMETRIE A ECOULEMENT POUR LA CARACTERISATION DE L'ADSORPTION DE POLYMERES SUR DES CHARGES RENFORÇANTES**

La microcalorimétrie à écoulement, ou FMC pour « Flow Micro Calorimetry » est une méthode fort utile à l'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption de molécules sondes à l'interface solide-liquide [160,161].

Cette technique a été déjà utilisée dans l'étude de systèmes tels que les interactions « protéine  $\leftrightarrow$  ligand » [162,163], l'adsorption de molécules de petites tailles sur diverses surfaces [164,165], les interactions « atomes ou ions  $\leftrightarrow$  polymère » [166,167], ou encore les interactions « tensioactif  $\leftrightarrow$  (polymère ou particule) » [168,169]. Cependant, très peu de travaux utilisent la microcalorimétrie à écoulement dans le but d'étudier l'adsorption de macromolécules sur des surfaces solides en milieu solvant. Quelques-unes de ces recherches sont exposées dans cette présente partie.

### **I.4.1. Principe du microcalorimètre à écoulement**

L'appareil de microcalorimétrie est doté d'une cellule de mesure contenant le solide à analyser (adsorbant) sous forme de poudre. Cette cellule est alimentée en continu d'un fluide, pouvant être liquide ou gazeux, qui percole à travers l'échantillon.

Cette technique peut être utilisée en mode "pulse" ou en mode "saturation". Dans le premier, occasionnellement, on introduit dans le fluide porteur une quantité connue de la molécule sonde étudiée, le soluté. Celui-ci passe à travers le lit de poudre et les chaleurs d'adsorption (exothermiques) et de désorption (endothermiques) sont mesurées.

Dans le deuxième mode, le flux du fluide inerte porteur est remplacé de manière continue par un fluide du même solvant contenant une concentration connue de la molécule sonde à étudier.

### **I.4.2. Aspects thermodynamiques**

La réaction d'adsorption est exothermique quand la molécule adsorbée est plus stable, c'est-à-dire possédant une énergie moins importante qu'à l'état non adsorbé. On définit la variation d'enthalpie  $\Delta H = H_P - H_R$  avec  $H_R$  l'enthalpie de réaction des réactifs et  $H_P$  l'enthalpie de réaction des produits.  $\Delta H$  est négatif quand l'adsorption est exothermique.

La microcalorimétrie à écoulement mesure la chaleur totale échangée dans le système [170]. Cependant, celle-ci résulte de plusieurs événements thermiques qui ont lieu pendant l'adsorption d'une sonde :

Les molécules du soluté remplacent et déplacent les molécules de solvant à la surface de l'adsorbant. La FMC ne mesure donc pas l'enthalpie réelle d'adsorption  $\Delta H^{\text{ads}}$  mais l'enthalpie de déplacement des molécules de solvant préadsorbées  $\Delta H^{\text{dis}}$ . Si l'on connaît le nombre de molécules de solvant déplacées par une molécule de soluté, on peut extraire l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H^{\text{ads}}$  de l'enthalpie de déplacement  $\Delta H^{\text{dis}}$ . Malheureusement, dans la plupart des cas, on ne connaît pas avec suffisamment de précision ce nombre.

La dilution de la sonde dans le solvant à travers le lit de charge induit une enthalpie de dilution  $\Delta H^{\text{dil}}$  qui doit être extraite de la chaleur dégagée  $Q$ . Cette enthalpie est mesurée à l'aide d'un essai à blanc, c'est-à-dire avec une poudre inerte de PTFE à la place de l'adsorbant dans la cellule. On néglige dans ce cas l'effet que peut avoir, dans le processus de dilution, la forme et la taille, ainsi que la dispersité en taille des particules de PTFE.

L'enthalpie d'adsorption comprend l'enthalpie d'adsorption des trains  $\Delta H^{\text{tr}}$  (portions en contact avec la surface du solide) mais est aussi accompagnée d'une enthalpie d'accumulation de segments dans la couche adsorbée par rapport à la solution  $\Delta H^{\text{acc}}$ . Cependant, on considère que cette dernière contribution est négligeable [171].

En résumé, les différentes contributions apportées à la chaleur totale dégagée  $Q$  sont :

$$Q = \Delta H^{\text{tr}} + \Delta H^{\text{dis}} + \Delta H^{\text{dil}} (+ \Delta H^{\text{acc}}). \text{ On considère que } Q = \Delta H^{\text{ads}}.$$

Il est à noter que la conformation des chaînes macromoléculaires adsorbées sur une surface est généralement décrite par 3 parties présentées dans la figure 26, les trains, les boucles et les queues [172]:

- les trains : ce sont les segments des chaînes adsorbés, directement en contact avec la surface
- les boucles : ce sont les portions des chaînes n'ayant pas de contact avec la surface et qui relient 2 trains
- les queues : sont les bouts libres des chaînes qui plongent vers la solution.



**Figure 26: Adsorption d'un polymère sur une surface faisant apparaître des trains, des boucles et des queues**

### I.4.3. L'adsorption de polymères étudiée par FMC dans la littérature

#### I.4.3.1. Adsorption de polypropylène glycol sur de la Na-Montmorillonite

Kato et ses collaborateurs [173] ont étudié par FMC (Microscal 3V) la pénétration et l'interaction de diverses sondes monomères et polymères dans l'espace interfoliaire d'une argile, la montmorillonite sodium (Na-MNT). Les sondes utilisées sont des composantes d'un polyuréthane ; des alcools, des amines, des éthers et un polyéther et des isocyanates. Les polyéthers utilisés sont deux polypropylènes glycol de masses molaires différentes, 340g/mol (PPG340) et 1000g/mol (PPG1000). Le PPG est principalement composé de groupements éther et d'un alcool terminal. L'étude a été menée avec de la Na-MNT non séchée et de la Na-MNT séchée à 140°C pendant 3 h avec un pourcentage en masse d'eau inférieur à 0,3%.

Les résultats obtenus montrent que le PPG adsorbé sur la Na-MNT est fortement retenu lors de la désorption. En effet, la chaleur de désorption est quasi nulle. Kato et ses collaborateurs présument que cela est dû à une adsorption multipoints des chaînes de PPG par plusieurs groupes éthers : même si l'interaction entre un éther individuel et la Na-MNT est faible (testé avec du diéther), la désorption du PPG implique le détachement de tous les groupes éther le constituant, ce qui est peu probable au vu des résultats. L'analyse FMC montre aussi que la chaleur d'adsorption molaire par unité répétitive du PPG est plus faible que celle du diéther, et ceci est d'autant plus vrai pour le PPG1000. Une explication possible est qu'en général, un PPG (préparé par polymérisation par ouverture de cycle) est atactique. Ceci implique que les groupements méthyles provoquent une gêne stérique empêchant l'adsorption par un maximum de groupes éthers. Ce phénomène est plus conséquent avec une chaîne plus longue où le nombre de conformations augmente.

L'étude montre aussi que sur de l'argile préalablement séchée, l'adsorption d'une chaîne de PPG se fait de manière équivalente avec les groupements éther et l'alcool terminal. La macromolécule se fixe donc relativement à plat sur la surface de l'argile avec une surface de recouvrement assez importante. Ceci réduit la quantité de macromolécules adsorbées à la surface. Dans le cas de la Na-MNT non-séchée, la chaleur molaire d'adsorption de l'éthanol est bien supérieure à celle du diéther. Les chaînes vont en conséquence s'adsorber préférentiellement par l'alcool terminal avec une orientation plus ou moins verticale, chaque chaîne recouvrant une surface plus faible d'argile. Ainsi, plus de macromolécules peuvent s'adsorber. On a aussi une plus forte interaction intermoléculaire entre les molécules de PPG adsorbées. Ceci expliquerait la plus grande rétention du polymère sur la Na-MNT humide.

### I.4.3.2. Adsorption de copolymères PEO-b-PCL à l'interface silice-eau

L'équipe de Vangeyte [174] a fait une étude concernant l'adsorption de copolymères blocs amphiphiles PEO-b-PCL sur de la silice en milieu aqueux à l'aide de la FMC et de techniques complémentaires. Les copolymères étudiés sont constitués d'un bloc hydrophile de polyéthylène oxyde PEO de masse molaire  $M_n = 5000$  g/mol et d'un bloc de polyester hydrophobe de poly( $\epsilon$ -caprolactone) PCL d'une masse molaire allant de 950 à 2200 g/mol.

La microcalorimétrie montre que les copolymères interagissent avec la surface hydrophile de la silice principalement par le bloc hydrophile (PEO). Cependant, à une faible surface de recouvrement, les blocs PEO interagissent avec la surface de telle manière que les chaînes PEO et PCL sont orientées vers le solvant. À un recouvrement de surface élevé, on observe une dense couche de copolymère avec les blocs PEO orientés vers le solvant (eau). L'AFM en mode tapping et la diffusion de neutron (SANS) a permis d'analyser la structure de cette couche de copolymère. Les observations expérimentales montrent une adsorption simultanée de chaînes libres de copolymère et de micelles quand la concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). On passe d'une adsorption monocouche à une adsorption coopérative. La figure 27 présente le modèle d'adsorption des micelles sur la silice. Celles-ci sont formées d'un cœur dense de PCL hydrophobe (donc de faible interaction avec la silice et l'eau) entouré de bras de PEO hydrophile. La taille de ces micelles est comprise entre 12 et 20 nm (mesures SANS et AFM). L'adsorption est dirigée par les interactions PEO-silice.

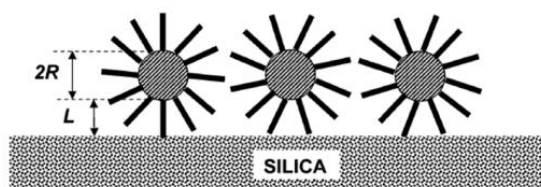


Figure 27: Adsorption des micelles de copolymère PEO-PCL à la surface de la silice

L'élution du copolymère adsorbé avec de l'eau pure montre un très faible pic endothermique (désorption) ( $\sim 0,2$  mJ/m<sup>2</sup>) et les mesures de l'indice de réfraction montrent une irréversibilité de l'adsorption du copolymère PEO-PCL sur la silice.

### I.4.3.3. Adsorption de PDMS sur de la silice pyrogénique

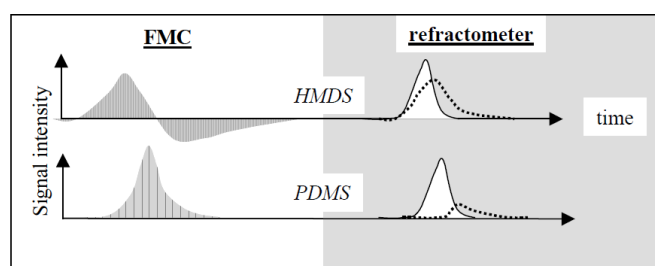


Figure 28: Chaleurs échangées (gauche) et réponse réfractométrique (droite) de l'HDMS (en haut) et des PDMS (en bas)

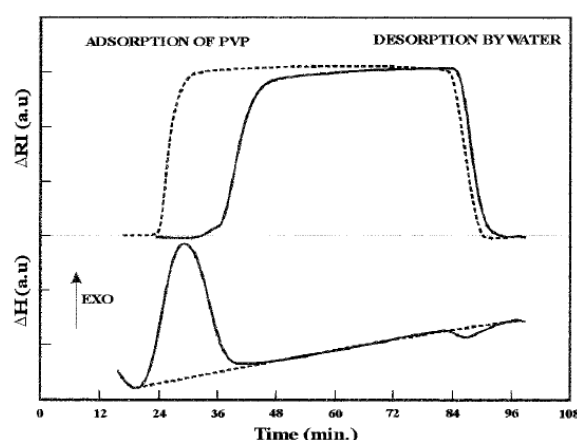
Dans leurs travaux [175], Al-Akoum et ses collaborateurs, ont mené une étude par microcalorimétrie à écoulement concernant l'adsorption d'échantillons de polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur des particules de silices pyrogéniques. Trois différents PDMS ont été utilisés, (P4 (4000 g/mol), P29 (29000 g/mol), P420 (420000 g/mol)), ainsi qu'un oligomère du même polymère, l'hexaméthylidisiloxane HMDS. L'expérience de FMC utilisée a été faite en mode pulsé où l'on injecte une solution de 20  $\mu\text{L}$  de solvant contenant 0,2 mg de polymère à travers 100 mg de silice placé dans la cellule du FMC. Les résultats sont résumés dans la figure 28.

L'adsorption de la sonde HMDS de petite masse moléculaire (pic exothermique) est suivie par une désorption (pic endothermique). La quantité de HMDS mesurée par le réfractomètre est presque la même que la quantité injectée ce qui confirme la désorption de la sonde. Pour le PDMS, le résultat est différent puisque que le pic endothermique de désorption est inexistant. La quantité de PDMS détectée par le réfractomètre est très faible par rapport à la quantité injectée. L'adsorption de PDMS est donc quasi-irréversible.

#### I.4.3.4. Adsorption de polyvinylpyrrolidone sur de la silice

Thibaut *et al.* [176] ont travaillé sur l'adsorption de polyvinylpyrrolidone (PVP) sur de la silice, par isothermes d'adsorption et par FMC. Le PVP ( $M_w = 10000$  g/mol) utilisé est caractérisé par un indice de polydispersité des masses  $I_p = 2,5$  (mesures par chromatographie d'exclusion stérique). L'étude a été menée à l'aide d'un flux continu de solution de PVP à la place du solvant vecteur (eau distillée) pour saturer la surface de silice puis de nouveau par un flux d'eau pour désorber le polymère.

Les mesures par FMC montrent que l'adsorption de PVP produit un pic exothermique et celle-ci est quasiment irréversible avec un très faible pic endothermique. Ceci est présenté dans la figure 29. Le processus exothermique correspond à l'interaction entre le groupe carbonyle de l'imidazole du PVP avec les groupements silanols de la silice.

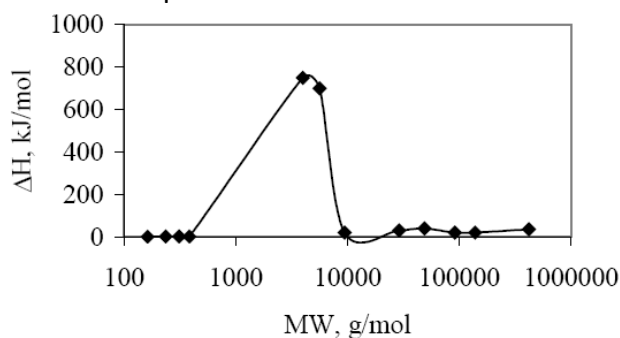


**Figure 29: Analyse de l'adsorption en flux continu du PVP sur de la silice (lignes continues) et sur du téflon (lignes pointillées): Réponse réfractométrique (en haut) et chaleurs échangées (en bas)**



#### I.4.3.5. Adsorption de PDMS sur des nanotubes de carbone

Al-Akoum *et al.* [170] ont étudié l'adsorption de polydiméthylsiloxane PDMS sur des nanotubes de carbones (NTC) par FMC. Les nanotubes de carbone sont des structures tubulaires d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et d'un très grand ratio longueur/diamètre. Les résultats montrent que la fraction de polymère adsorbé sur des nanotubes de carbone, à chaque injection, est assez faible (environ 20%) en comparaison de l'adsorption sur d'autres particules comme la silice (> 97%), une argile non-modifiée (> 90%), les fibres de carbone (> 80%), le noir de carbone (> 97%). Il s'avère qu'une seule étroite fenêtre de masse moléculaire du PDMS permet son adsorption sur les nanotubes. La figure 30 présente l'enthalpie d'adsorption de plusieurs PDMS ayant une masse moléculaire  $M_w$  différente. Au sein de cette fenêtre, l'adsorption est permanente et présente une importante chaleur échangée, alors qu'au dehors de cette fenêtre, la chaleur échangée est faible et l'adsorption est réversible. Seules les masses molaires assez faibles, comprises dans la fenêtre précédemment décrite, permettent un étirement des chaînes au-dessus de la surface des tubes sans trop de pénalité en termes d'entropie et un échange de chaleur suffisamment important pour favoriser une adsorption irréversible.



**Figure 30: Enthalpies d'adsorption du PDMS sur les NTC en fonction de  $M_w$**

Quand la masse molaire est insuffisante, la chaleur échangée est insuffisante pour permettre une adsorption permanente. Pour les masses élevées, les chaînes n'arrivent pas à s'enrouler sur les nanotubes et ne sont pas capable de créer suffisamment de points de contact favorables à l'adsorption irréversible.

#### I.4.3.6. Adsorption de PDMS sur de la silice silanisée

Dans cette étude [177], Al-Akoum *et al.* cherchent à connaître l'effet de la modification de surface de silices de combustion par le triméthylchlorosilane sur l'adsorption de polydiméthylsiloxane PDMS, dans l'heptane. Ils arrivent à montrer par FMC que la chaleur d'adsorption du PDMS sur la silice décroît simultanément avec le traitement de surface. Ce traitement a pour effet de diminuer la composante dispersive de l'énergie de surface. Malgré cette diminution de chaleur d'adsorption, il semblerait que la conformation adoptée par les macromolécules de PDMS ne soit pas modifiée par la silanisation. Le polymère reste définitivement adsorbé à la surface en conservant sa conformation si la chaleur d'adsorption molaire est supérieure à une valeur critique  $Q_c$ .

## I.5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang, *Carbon Black: Science and Technology*, Dekker, **1993**.
- [2] C. W. Sweitzer, G. L. Heller, *Rubber World* **1956**, 134, 855.
- [3] F. A. Heckman, D. F. Harling, *Rubber Chemistry and Technology* **1966**, 39, 1–13.
- [4] J. B. Donnet, J. Schultz, A. Eckhardt, *Carbon* **1968**, 6, 781–788.
- [5] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban, *Journal of Applied Crystallography* **1968**, 1, 1–19.
- [6] J.-B. Donnet, *Carbon* **1994**, 32, 1305–1310.
- [7] J. Donnet, E. Custodero, *Carbon* **1992**, 30, 813–815.
- [8] W. Niedermeier, H. Raab, J. Stierstorfer, S. Kreitmeier, D. Goritz, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1994**, 47, 799–805.
- [9] S. Ban, K. Malek, C. Huang, Z. Liu, *Carbon* **2011**, 49, 3362–3370.
- [10] R. A. Annicelli, J. S. Dick, *Rubber Technology : Compounding and Testing for Performance*, Hanser Verlag, Munich [u.a.], **2001**.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [12] J. Janzen, G. Kraus, *Rubber Chemistry and Technology* **1971**, 44, 1287–1296.
- [13] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, Y. Kutsovsky, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [14] R. W. Magee, *Rubber Chemistry and Technology* **1995**, 68, 590–600.
- [15] C. W. Sweitzer, W. C. Goodrich, *Rubber Age* **1944**, 55, 169.
- [16] G. Kraus, *Rubber Chemistry and Technology* **1971**, 44, 199–213.
- [17] A. I. Medalia, *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, 32, 115–131.
- [18] J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, *Science and Technology of Rubber, Third Edition*, Academic Press, **2005**.
- [19] C. Okkerse, in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, London, **1970**.
- [20] K. K. Unger, *Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier Scientific Pub. Co. ; Distributors For The U.S.A. And Canada, Elsevier/North-Holland, Amsterdam; New York; New York, **1979**.
- [21] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1979**.
- [22] A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J. P. Gallas, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Advances in Colloid and Interface Science* **1990**, 33, 91–330.
- [23] S. K. De, J. R. White, *Rubber Technologist's Handbook*, ISmithers Rapra Publishing, **2001**.
- [24] H. E. Bergna, in *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, **2006**, pp. 9–35.
- [25] R. H. Glaser, G. L. Wilkes, C. E. Bronnimann, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, 113, 73–87.
- [26] C. P. Tripp, M. L. Hair, *Langmuir* **1992**, 8, 1120–1126.
- [27] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1–38.
- [28] G. . Young, *Journal of Colloid Science* **1958**, 13, 67–85.
- [29] G. . Young, T. . Bursh, *Journal of Colloid Science* **1960**, 15, 361–369.
- [30] J. H. De Boer, J. M. Vleeskens, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen. Series B* **1957**, 60, 45–54.
- [31] J. H. De Boer, J. M. Vleeskens, *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen. Series B* **1958**, 61, 85.
- [32] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London [u.a.], **1982**.
- [33] L. T. Zhuravlev, in *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, **2006**, pp. 261–266.
- [34] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, 3, 316–318.

- [35] E. F. Vansant, P. Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Elsevier, **1995**.
- [36] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö, *Thermochimica Acta* **2001**, 379, 201–212.
- [37] A. Vidal, E. Papirer, Wang Meng Jiao, J. B. Donnet, *Chromatographia* **1987**, 23, 121–128.
- [38] A. Tuel, H. Hommel, A. P. Legrand, Y. Chevallier, J. C. Morawski, *Colloids and Surfaces* **1990**, 45, 413–426.
- [39] G. Mertens, J. . Fripiat, *Journal of Colloid and Interface Science* **1973**, 42, 169–180.
- [40] K. Fischer, *Angew. Chem.* **1935**, 48, 394–396.
- [41] H. Gilman, L. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2367–2368.
- [42] G. E. Kellum, R. C. Smith, *Anal. Chem.* **1967**, 39, 341–345.
- [43] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, 74, 71–90.
- [44] B. A. Morrow, A. J. McFarlan, in *The Colloid Chemistry of Silica* (Ed.: H.E. Bergna), American Chemical Society, Washington DC, **1994**, pp. 183–198.
- [45] B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Langmuir* **1991**, 7, 1695–1701.
- [46] N. Hewitt, *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*, William Andrew, **2007**.
- [47] A. . Philipse, A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 128, 121–136.
- [48] H. Engelhardt, D. Mathes, *Journal of Chromatography A* **1977**, 142, 311–320.
- [49] B. Arkles, *Chemtech* **1977**, 7, 766–778.
- [50] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1992**, 6, 127–149.
- [51] E. P. Plueddemann, *Interfaces in Polymer Matrix Composites*, Academic Press, **1974**.
- [52] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, **1990**.
- [53] C. R. Kessel, S. Granick, *Langmuir* **1991**, 7, 532–538.
- [54] C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31–50.
- [55] P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J. B. Nagy, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 158, 21–27.
- [56] Johansson U., Holmgren A., Forsling W., Frost R.L., *Clay Minerals* **1999**, 34, 239–246.
- [57] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Advanced Materials* **1997**, 9, 500–503.
- [58] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 101–110.
- [59] J. Bluemel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2112–2113.
- [60] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1190–1191.
- [61] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1665–1670.
- [62] M. W. Daniels, J. Sefcik, L. F. Francis, A. V. McCormick, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 219, 351–356.
- [63] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 87, 185–198.
- [64] S. E. Rankin, J. Šefčík, A. V. McCormick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3191–3198.
- [65] C. . Brinker, K. . Keefer, D. . Schaefer, C. . Ashley, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, 48, 47–64.
- [66] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, C. S. Ashley, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63, 45–59.
- [67] G. Tesoro, Y. Wu, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1991**, 5, 771–784.
- [68] M. Guglielmi, G. Carturan, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 16–30.
- [69] K. C. Chen, T. Tsuchiya, J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 81, 227–237.
- [70] S. De Monredon - Senani, *Interaction Organosilanes / Silice de Précipitation Du Milieu Hydro-Alcoolique Au Milieu Aqueux*, **2004**.
- [71] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, *Phys. Rev. A* **1990**, 41, 6901–6909.
- [72] J. Y. Choi, C. H. Kim, D. K. Kim, *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81, 1184–1188.
- [73] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1984**, 63, 1–11.
- [74] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, 18, 259–341.
- [75] L. D. White, C. P. Tripp, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 224, 417–424.

- [76] L. D. White, C. P. Tripp, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 227, 237–243.
- [77] Y. Sugahara, S. Okada, S. Sato, K. Kuroda, C. Kato, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, 167, 21–28.
- [78] J. R. Chipperfield, G. E. Gould, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1974**, 1324.
- [79] K. D. Behringer, J. Blümel, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **1996**, 19, 2753–2765.
- [80] R. Denoyel, J. C. Glez, P. Trens, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 197, 213–223.
- [81] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3767–3776.
- [82] R. A. Assink, B. D. Kay, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 99, 359–370.
- [83] J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, J. Y. Lallemand, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 89, 345–360.
- [84] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Springer, **1991**.
- [85] N. Nishiyama, K. Horie, T. Asakura, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 129, 113–119.
- [86] N. Nishiyama, K. Horie, T. Asakura, *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, 34, 1619–1630.
- [87] C. Pathmamanoharan, P. Wijkens, D. M. Grove, A. P. Philipse, *Langmuir* **1996**, 12, 4372–4377.
- [88] M. W. Daniels, L. F. Francis, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 205, 191–200.
- [89] M. Chaimberg, Y. Cohen, *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 134, 576–579.
- [90] W. Cheng, M. McCown, *Journal of Chromatography A* **1985**, 318, 173–185.
- [91] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, 437–453.
- [92] B. Lindlar, M. Lüchinger, A. Röthlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 528–533.
- [93] I. D. Sideridou, M. M. Karabela, *Dental Materials* **2009**, 25, 1315–1324.
- [94] U. G. Gautam, M. P. Gautam, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara, *ANALYTICAL SCIENCES* **2008**, 24, 615–621.
- [95] S. Huh, J. W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4247–4256.
- [96] T. Eklund, L. Britcher, J. Backman, J. B. Rosenholm, *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY* **1999**, 58, 67–76.
- [97] M. Marrone, T. Montanari, G. Busca, L. Conzatti, G. Costa, M. Castellano, A. Turturro, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 3563–3572.
- [98] M. Etienne, A. Walcarius, *Talanta* **2003**, 59, 1173–1188.
- [99] A. Blume, M. Janik, H. J.-P. Gallas, F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, *KGK-KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* **2008**, 61, 359–362.
- [100] Z. Olejniczak, M. Łęczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa, *Journal of Molecular Structure* **2005**, 744–747, 465–471.
- [101] V. M. Gun'ko, V. A. Pokrovsky, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1994**, 148, 45–54.
- [102] V. A. Pokrovsky, *Adsorption Science & Technology* **1996**, 14, 301.
- [103] S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, J. Fraissard, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1981–1987.
- [104] V. A. Pokrovsky, R. Lebeda, V. V. Turov, B. Charmas, J. Ryczkowski, *Carbon* **1999**, 37, 1039–1047.
- [105] S. Ek, E. I. Iiskola, L. Niinistö, J. Vaittinen, T. T. Pakkanen, A. Root, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11454–11463.
- [106] F. Bauer, A. Freyer, H. Ernst, H.-J. Gläsel, R. Mehnert, *Applied Surface Science* **2001**, 179, 118–121.
- [107] J. . De Haan, H. . van den Bogaert, J. . Ponjeé, L. J. . van de Ven, *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, 110, 591–600.
- [108] J. L. Valentín, M. A. López-Manchado, P. Posadas, A. Rodríguez, A. Marcos-Fernández, L. Ibarra, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 298, 794–804.
- [109] N. Nishiyama, T. Asakura, K. Horie, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 124, 14–21.
- [110] Y.-H. Liu, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Langmuir* **2004**, 20, 3231–3239.

- [111] S.-J. Park, K.-S. Cho, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 267, 86–91.
- [112] J. Luo, J. Lannutti, R. Seghi, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2001**, 15, 267–277.
- [113] K. Motokura, M. Tomita, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chemistry - A European Journal* **2008**, 14, 4017–4027.
- [114] I. Shimizu, A. Yoshino, H. Okabayashi, E. Nishio, C. J. O'Connor, *Faraday Trans.* **1997**, 93, 1971–1979.
- [115] A. Yoshino, H. Okabayashi, I. Shimizu, C. J. O'Connor, *Colloid Polym Sci* **1997**, 275, 672–680.
- [116] J. M. . Vankan, J. . Ponjeé, J. . De Haan, L. J. . Van de Ven, *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 126, 604–609.
- [117] T. Kovalchuk, H. Sfihi, L. Kostenko, V. Zaitsev, J. Fraissard, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 302, 214–229.
- [118] C. Poncet-Legrand, B. Bordes, F. Lafuma, *Colloid & Polymer Science* **2001**, 279, 114–121.
- [119] R. Keller, in *Handbook of Specialty Elastomers* (Ed.: R. Klingender), CRC Press, **2008**.
- [120] E. Konrad, E. Tschunkur, H. Kleiner, **n.d.**, U.S. Patent 658572.
- [121] W. Hofmann, *Rubber Chemistry and Technology* **1963**, 37, 52.
- [122] R. Klingender, in *Handbook of Specialty Elastomers* (Ed.: R. Klingender), CRC Press, **2008**.
- [123] S. Bhattacharjee, A. K. Bhowmick, B. N. Avasthi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, 30, 1086–1092.
- [124] J. S. Parent, N. T. McManus, G. L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4417–4423.
- [125] G. Li, Q. Pan, G. L. Rempel, F. T. T. Ng, *Macromolecular Symposia* **2003**, 204, 141–150.
- [126] G. A. S. Schulz, E. Comin, R. F. de Souza, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 659–663.
- [127] J. S. Parent, N. T. McManus, G. L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 4253–4261.
- [128] J. S. Parent, N. T. McManus, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 1618–1626.
- [129] Z. Wei, J. Wu, Q. Pan, G. L. Rempel, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1768–1772.
- [130] H. Q. Xie, X. D. Li, J. S. Guo, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 90, 1026–1031.
- [131] S. Zhou, H. Bai, J. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, 2072–2078.
- [132] X.-Y. Guo, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 667–675.
- [133] F. Guérin, S. X. Guo, Z. Szentivanyi, S. Glander, *Low Molecular Weight Hydrogenated Nitrile Rubber*, **n.d.**, U.S. Patent 6780939.
- [134] R. Parg, C. Wrana, D. Achten, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **2005**, 58, 109–114.
- [135] G. A. Olah, Á. Molnár, in *Hydrocarbon Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **2003**, pp. 696–722.
- [136] Y. İmamoğlu, *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes*, Springer, **1998**.
- [137] A. Roos, **2007**.
- [138] C. Wrana, K. Reinartz, H. R. Winkelbach, *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, 286, 657–662.
- [139] M. Gordon, J. S. Taylor, *Journal of Applied Chemistry* **1952**, 2, 493–500.
- [140] L. A. Chandler, E. A. Collins, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13, 1585–1593.
- [141] M. R. Ambler, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973**, 11, 1505–1515.
- [142] V. R. Landi, *Rubber Chemistry and Technology* **1972**, 45, 222–240.
- [143] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thörmer, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1986**, 145, 161–179.
- [144] D. Braun, A. Haufe, D. Leiß, G. P. Hellmann, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1992**, 202, 143–158.
- [145] G. Severe, Characterization and development of new hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber blends, University of Akron, **1999**.
- [146] U. Eisele, Z. Szentivanyi, W. Obrecht, *Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium* **1992**, 50, 185.
- [147] H. Sawada, *International Polymer Science and Technology* **1994**, 21, 64.
- [148] G. Severe, J. L. White, *KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* **2002**, 55, 144+.
- [149] J. Thormer, J. Mirza, Z. Sventivanyi, W. Obrecht, E. Rohde, *Rubber World* **1989**, 201, 25.

- [150] N. Nagata, T. Sato, T. Fujii, Y. Saito, *Journal of applied polymer science. Applied polymer symposium* **1994**, 53, 103.
- [151] T. Nakagawa, T. Toya, M. Oyama, *Journal of Elastomers and Plastics* **1992**, 24, 240–261.
- [152] S. Bhattacharjee, A. K. Bhowmick, B. N. Avasthi, *Polymer Degradation and Stability* **1991**, 31, 71–87.
- [153] S. Chen, H. Yu, W. Ren, Y. Zhang, *Thermochimica Acta* **2009**, 491, 103–108.
- [154] P. Thavamani, A. K. Sen, D. Khastgir, A. K. Bhowmick, *Thermochimica Acta* **1993**, 219, 293–304.
- [155] P. Thavamani, A. K. Bhowmick, D. Khastgir, *Wear* **1993**, 170, 25–32.
- [156] M. J. Wang, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 520–589.
- [157] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701–3707.
- [158] K. H. Nordsiek, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1985**, 38, 178–185.
- [159] J. Meier, M. Kluppel, R. Schuster, *KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* **2005**, 58, 82+.
- [160] A. . Groszek, *Thermochimica Acta* **1998**, 312, 133–143.
- [161] A. J. Groszek, *Carbon* **1989**, 27, 33–39.
- [162] V. M. Krishnamurthy, V. Semetey, P. J. Bracher, N. Shen, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc* **2007**, 129, 1312–1320.
- [163] O. Kimhi, H. Bianco-Peled, *Langmuir* **2007**, 23, 6329–6335.
- [164] N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, R. B. McIntyre, *Dyes and Pigments* **2006**, 70, 192–203.
- [165] J. M. Pena, N. S. Allen, C. M. Liauw, M. Edge, B. Valange, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000**, 6, 62–68.
- [166] J. Zhu, P. Goetsch, N. Ruzyski, C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc* **2007**, 129, 6432–6441.
- [167] E. C. da Silva Filho, J. C. . de Melo, C. Airoidi, *Carbohydrate research* **2006**, 341, 2842–2850.
- [168] Y. Lapitsky, M. Parikh, E. W. Kaler, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8379–8387.
- [169] A. Ridell, H. Evertsson, S. Nilsson, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 247, 381–388.
- [170] R. Al-Akoum, C. Vulot, M. Owczarek, A. Vidal, B. Haidar, in *Powders and Fibers*, CRC Press, **2006**, pp. 389–412.
- [171] E. Killmann, K. Winter, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1975**, 43, 53–73.
- [172] G. J. Fleer, M. A. C. Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Springer, **1993**.
- [173] R. Kato, C. M. Liauw, N. S. Allen, A. Irure, A. N. Wilkinson, J. L. Stanford, N. H. Fithriyah, *Langmuir* **2008**, 24, 1943–1951.
- [174] P. Vangeyte, B. Leyh, O. J. Rojas, P. M. Claesson, M. Heinrich, L. Auvray, N. Willet, R. Jérôme, *Langmuir* **2005**, 21, 2930–2940.
- [175] R. Al-Akoum, B. Haidar, A. Vidal, *Macromolecular Symposia* **2005**, 221, 271–280.
- [176] A. Thibaut, A. M. Misselyn-Bauduin, G. Broze, R. Jérôme, *Langmuir* **2000**, 16, 9841–9849.
- [177] R. Al-Akoum, C. Vulot, D. Schwartz, M.-P. Hirn, B. Haidar, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48, 2371–2378.

## I.6. SUMMARY OF THE FIRST CHAPTER: BIBLIOGRAPHIC SURVEY

This survey is limited to the used materials CB, silica and HNBR it covers also the problematic of the filler's modification effects on dynamic behaviour as well as the measurement of polymer adsorption on filler particles. It is organised as follow:

### I.1. *Reinforcing fillers*

#### I.1.1 Carbon black:

Production process, Formation and microstructure, Specific area and structure, Surface activity

#### I.1.2 Silica

Amorphous synthesis silicas, Surface chemistry (silanols groups)

#### I.1.3 Modification of the silica's surface

Silanes' functionality, Key reactions

### I.2 *HNBR*

NBR, HNBR, synthesis, reduction of  $M_n$ , properties, applications

### I.3 *Filler modification and polymer properties - Compound dynamic properties relationship*

#### I.3.1 Polymer's effect

#### I.3.2 Effect of the amount of filler

#### I.3.3 Effect of the filler's properties

#### I.3.4 Effect of the surface chemistry of the filler

### I.4 *Polymer adsorption on filler surface (FMC)*

Principle, Thermodynamics, Studies of adsorption of polymer by FMC in the litterature



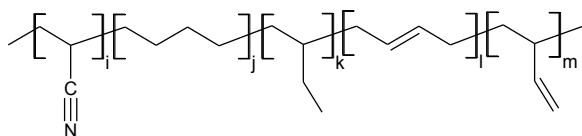


# CHAPITRE II – CARACTERISATION DES MATERIAUX

Cette étude s'appuie essentiellement sur deux types de matériaux: le polymère et la charge. Le polymère est un HNBR dont différentes masses molaires ont été utilisées. La charge couvre deux grades de silice et deux noirs de carbone. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations chimiques et physiques des matériaux, résultats qui seront utilisés ultérieurement dans les chapitres suivant.

## II.1. LE HNBR

Le caoutchouc acrylonitrile butadiène hydrogéné, que l'on nommera HNBR (de l'anglais *Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber*), et dont la formule est donnée sur la figure 1, est l'élastomère support de ce travail. La caractérisation d'une série de huit échantillons de polymère, fournis par Lanxess, est l'objet de cette partie. Les données théoriques que l'on a du fournisseur sont répertoriées dans le tableau 1. Le taux d'acrylonitrile référencé a été déterminé par analyse élémentaire de l'azote.



**Figure 1: Formule du HNBR, constitué d'unités acrylonitrile et d'unités polybutadiène hydrogénés (partiellement ou totalement)**

Echantillon	Acrylonitrile (% massique)	Doubles liaisons résiduelles (% massique)	Viscosité de Mooney ML 1+4 @ 100°C (UM)	Masse spécifique
<b>HNBR 1</b>	34,0 ± 1,0	≤ 0,9	<0	/
<b>HNBR 2</b>	34,0 ± 1,0	≤ 0,9	6	/
<b>HNBR 3</b>	34,0 ± 1,0	< 0,9	39 ± 5	0,95
<b>HNBR 4</b>	34,0 ± 1,0	≤ 0,9	59 ± 7	0,95
<b>HNBR 5</b>	34,0 ± 1,0	≤ 0,9	70 ± 7	0,95
<b>HNBR 6</b>	39,0 ± 1,5	≤ 0,9	70 ± 7	0,96
<b>HNBR 7</b>	42,5 ± 1,5	≤ 0,9	63 ± 7	0,98
<b>HNBR 8</b>	49,0 ± 1,5	≤ 0,9	80 ± 10	1,00

**Tableau 1: Données théoriques des échantillons de HNBR fournis par Lanxess**

Nous remarquons du tableau que les polymères dénotés de 1 à 5 ont une viscosité de Mooney croissante, ce qui devrait refléter une augmentation de la masse molaire des polymères.

Nous avons tenté de déterminer la structure chimique par analyse élémentaire et RMN, la masse molaire par GPC, et les caractéristiques thermiques par DSC et analyse thermogravimétrique.

### II.1.1. Structure du HNBR par analyse élémentaire

Le HNBR est un copolymère dont l'un des monomères, l'acrylonitrile, contient un hétéroatome qui est l'azote, il est possible de remonter à la teneur en acrylonitrile à partir des quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote, mesurées par analyse élémentaire. Les échantillons de HNBR ont été analysés par le Département Service Central d'Analyse (SCA) de l'Institut des Sciences Analytiques – UMR 5280 – CNRS à Solaize. L'appareil utilisé est un microanalyseur C.H.N. dans lequel l'échantillon subit une combustion totale à 1050 °C sous courant d'hélium/oxygène et sous pression. Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote qui sont alors réduits en azote moléculaire. L'azote, le dioxyde de carbone et l'eau sont séparés sur une colonne chromatographique et mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique. Les incertitudes de mesures dépendent des teneurs de chaque atome. Celles-ci sont de 0,5 % pour le carbone et de 0,3 % pour l'hydrogène et l'azote. Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau 2. Les pourcentages de chaque atome correspondent à la moyenne de deux analyses du même échantillon.

Echantillon HNBR	1	2	3	4	5	6	7	8
C (% massique)	79,6	79,3	79,5	79,0	79,4	78,4	77,8	76,7
N (% massique)	8,8	8,7	8,9	9,1	8,9	10,4	11,3	12,8
H (% massique)	11,7	11,7	11,6	11,6	11,5	11,0	10,6	10,1
Total (% massique)	100,0	99,7	100,0	99,7	99,8	99,8	99,6	99,7
ACN (%massique)	33,2	33,0	33,7	33,7	33,7	39,5	42,8	48,7
ACN (%molaire)	34,4	34,2	34,9	34,9	34,9	40,8	44,2	50,1

**Tableau 2: Teneurs massiques en carbone, azote et hydrogène et en acrylonitrile des échantillons de HNBR, déterminés par analyse élémentaire**

À partir de ces taux de carbone, d'azote et d'hydrogène, nous avons déterminé la teneur massique de chaque échantillon en unités acrylonitrile, en utilisant la formule de la figure 1, à partir des relations suivantes :

$$N (\% \text{ massique}) = \frac{(m_N \times i)}{m_{ACN} + m_{HBR} + m_{BR}} = \frac{(14 \times i)}{m_{ACN} + m_{HBR} + m_{BR}} = \frac{(14 \times i)}{(53 \times i) + (56 \times j) + (54 \times l)}$$

**Équation 1**

$$ACN (\% \text{ massique}) = \frac{m_{ACN}}{m_{ACN} + m_{HBR} + m_{BR}} = \frac{(53 \times i)}{(53 \times i) + (56 \times j) + (54 \times l)} = \frac{53}{14} \times N$$

**Équation 2**

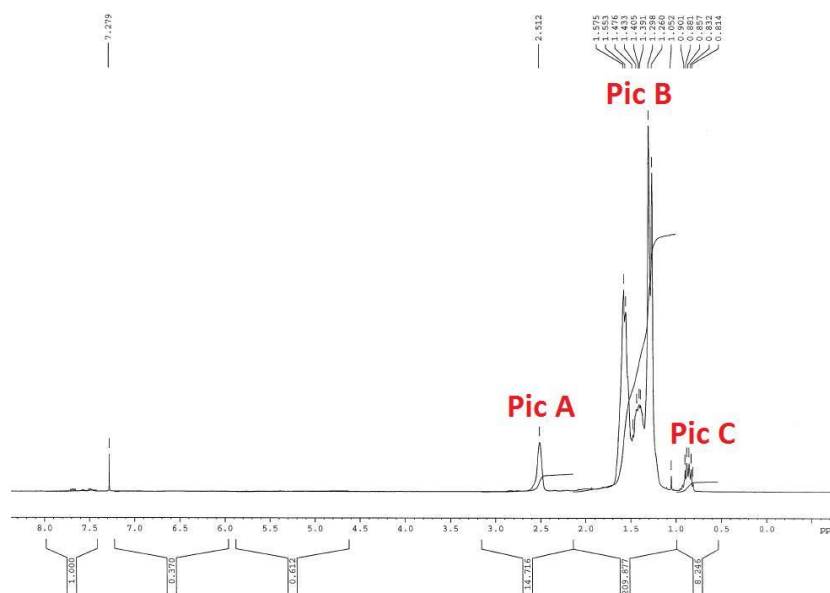
Où  $N$  est la concentration massique d'azote mesuré par l'analyse élémentaire,  $i$  est le nombre de mole d'unités acrylonitrile,  $j$  le nombre de mole d'unités de polybutadiène hydrogéné et  $l$  le nombre de mole d'unités de polybutadiène non-hydrogéné. Les unités de polybutadiène 1,4 et 1,2 ne sont pas différenciées ici. Il est à noter qu'avant de faire les calculs du taux d'acrylonitrile, la teneur massique de chaque atome a été normalisée afin que la somme de carbone, d'azote et d'hydrogène soit égale à 100 %.

Nous pouvons observer que le taux molaire d'ACN est quasiment constant ( $34,7 \pm 0,3\%$ ) pour les polymères dénotés de 1 à 5, puis augmente continuellement pour les échantillons numérotés de 6 à 8.

## II.1.2. Structure par RMN du liquide

### II.1.2.1. Présentation des spectres

La microstructure des échantillons de HNBR a été caractérisée par la résonance magnétique nucléaire (RMN) liquide du proton  $^1\text{H}$ . Le spectromètre utilisé est un Bruker Avance II de 400 MHz, avec des sondes Bruker CPMAS BB 2,5 mm, les échantillons étant en solution dans le  $\text{CDCl}_3$  (10 mg dans 0,5 ml). La figure 2 fournit un exemple de spectre RMN obtenu dans le cas de l'échantillon HNBR 5.



**Figure 2: Spectre RMN  $^1\text{H}$  du HNBR 5 dans le chloroforme deutéré**

Les spectres de chaque échantillon présentent exactement la même allure avec trois contributions principales différentes :

- Le pic situé entre 2,2 et 3,0 ppm (pic A sur la figure 2) correspond à l'unique proton des  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}$  du polyacrylonitrile PAN.
- La bande entre 1,0 et 2,2 ppm (pic B sur la figure 2) correspond à des protons issus des trois unités répétitives : 5 protons du polybutadiène 1,2 hydrogéné, 2 protons de l'unité polyacrylonitrile et enfin 8 protons du polybutadiène 1,4.
- La bande située entre 0,5 et 1,0 ppm (pic C sur la figure 2) est caractéristique des 3 protons des groupements  $-\text{CH}_3$  du polybutadiène 1,2 hydrogéné
- On peut noter la présence d'un pic étroit à 7,3 ppm, celui-ci correspondant au  $\text{CDCl}_3$ .

Pour l'ensemble des échantillons, seule une contribution très faible (invisible à l'œil nu en comparaison des pics A, B et C) existe entre 4,5 et 6 ppm. Cette contribution est caractéristique des protons des oléfines. Un échantillon de NBR donnerait dans cette zone une contribution non négligeable. Cette quasi-absence de protons d'oléfines indique que le nombre de doubles liaisons résiduelles est très faible et que nos échantillons de HNBR sont presque totalement hydrogénés.

### II.1.2.2. Calcul du taux d'acrylonitrile

A partir des pics A, B et C et de leurs intensités respectives, il est possible d'estimer la teneur en acrylonitrile des échantillons de HNBR, ainsi que la teneur en polybutadiène 1,4 et 1,2. Du fait de la quasi-absence de doubles liaisons résiduelles dans les unités butadiène de nos échantillons HNBR, nous faisons le choix de négliger dans le calcul suivant les protons originaires du butadiène non hydrogéné. Par conséquent, nous ne tenons pas compte dans ce paragraphe de la zone entre 4,5 et 6 ppm.

La participation du proton du polyacrylonitrile au pic A vaut A. Chacun des 3 protons des  $-CH_3$  du polybutadiène-1,2 hydrogéné contribuent au pic C avec une intensité de  $C/3$ . L'intensité de B provient de 2 protons du polyacrylonitrile (équivalent à  $2A$ ), de 5 protons du polybutadiène-1,2 hydrogéné (équivalent à  $5C/3$ ) et de 8 protons du polybutadiène-1,4 (soit  $8X$ ).

La relation suivante, où A, B et C correspondent à l'intégration des 3 bandes, permet d'accéder à la teneur en chaque unité répétitive :

$$B = 2A + 5\frac{C}{3} + 8X$$

Équation 3

d'où on tire

$$X = \frac{B - 2A - 5\frac{C}{3}}{8}$$

Équation 4

Les pourcentages des unités d'acrylonitrile (ACN), des unités butadiène hydrogéné (HBR) 1,2 et 1,4 sont donnés par les relations suivantes :

$$c(\text{ACN}) = \frac{100 \times A}{A + X + \frac{C}{3}}$$

Équation 5

$$c(\text{HBR})_{1,4} = \frac{100 \times X}{A + X + \frac{C}{3}}$$

Équation 6

$$c(\text{HBR})_{1,2} = \frac{100 \times \frac{C}{3}}{A + X + \frac{C}{3}}$$

Équation 7

Les valeurs calculées ainsi correspondent aux pourcentages molaires. Pour avoir les pourcentages massiques, on utilise la formule suivante, sachant que la masse molaire de l'unité répétitive du polyacrylonitrile vaut 53 g/mol et celle du polybutadiène hydrogéné 1,2 et 1,4 vaut 56 g/mol :

$$\% \text{massique ACN} = \frac{\% \text{molaire ACN} \times 53}{(\% \text{molaire ACN} \times 53) + (\% \text{molaire HBR} \times 56)}$$

Équation 8

### II.1.2.3. Calcul du taux d'hydrogénation

Bien que l'on ait choisi de considérer nos échantillons comme totalement hydrogénés dans le calcul des taux d'acrylonitrile, de polybutadiène hydrogéné 1,2 et 1,4, nous pouvons tout de même essayer de déterminer le taux d'hydrogénation. Pour ce faire, il est nécessaire de prendre en compte l'intégration de la zone entre 4,5 et 6 ppm, aussi faible soit-elle. Le taux d'hydrogénation se calcule selon la formule suivante, définie par Marshall *et al.* [1] :

$$\text{Degré d'hydrogénation (\% mol)} = 100 - \frac{\left[ \frac{8 - 5\{c(\text{ACN})\}}{2 + 4\left(\frac{D}{A+B+C}\right)} \right] \left[ \frac{D}{A+B+C} \right]}{1 - c(\text{ACN})} \times 100$$

**Équation 9**

Où  $c(\text{ACN})$  est le taux molaire d'acrylonitrile, A, B, C les intégrations des pics respectifs définis dans le paragraphe précédent, et D l'intégration de la zone des protons oléfiniques entre 4,5 et 6 ppm.

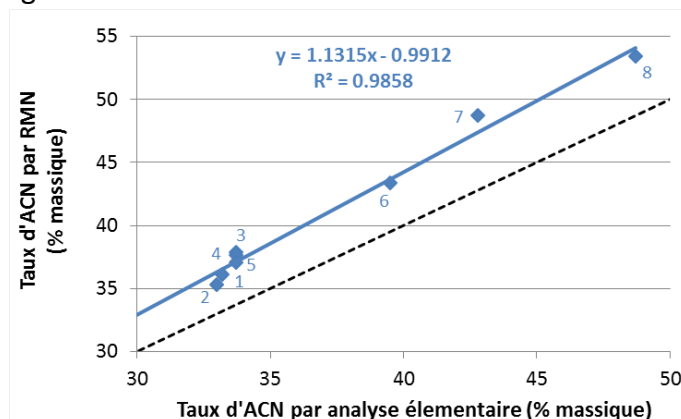
Le tableau 3 présente, à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$ , les teneurs calculées en acrylonitrile, en butadiène hydrogéné 1,4 et 1,2 des 8 échantillons de HNBR étudiés. Les pourcentages molaires et massiques ont été calculés. Le tableau donne aussi le taux d'hydrogénation.

Echantillon HNBR	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Pic A (intégration)</b>	12,3	16,3	12,2	16,1	14,7	18,7	19,7	33,8
<b>Pic B (intégration)</b>	180,7	246,6	169,2	225,2	209,9	214,3	190,4	283,9
<b>Pic C (intégration)</b>	8,7	11,6	6,8	8,9	8,2	7,3	6,1	7,4
<b>D (intégration)</b>	0,18	0,39	0,48	0,61	0,55	0,52	0,54	0,33
<b>ACN (% mol)</b>	<b>37,4</b>	<b>36,5</b>	<b>39,2</b>	<b>39</b>	<b>38,4</b>	<b>44,8</b>	<b>50,1</b>	<b>54,7</b>
<b>HBR-1,2 (% mol)</b>	8,8	8,7	7,3	7,2	7,2	5,8	5,2	4
<b>HBR-1,4 (% mol)</b>	53,8	54,8	53,5	53,9	54,4	49,4	44,7	41,3
<b>HBR total (% mol)</b>	<b>62,6</b>	<b>63,5</b>	<b>60,8</b>	<b>61</b>	<b>61,6</b>	<b>55,2</b>	<b>49,9</b>	<b>45,3</b>
<b>ACN (% mass)</b>	<b>36,1</b>	<b>35,3</b>	<b>37,9</b>	<b>37,7</b>	<b>37,1</b>	<b>43,4</b>	<b>48,7</b>	<b>53,4</b>
<b>HBR-1,2 (% mass)</b>	9	8,9	7,5	7,3	7,3	6	5,3	4,1
<b>HBR-1,4 (% mass)</b>	54,9	55,9	54,6	55	55,5	50,6	46	42,5
<b>HBR total (% mass)</b>	<b>63,9</b>	<b>64,7</b>	<b>62,1</b>	<b>62,3</b>	<b>62,9</b>	<b>56,6</b>	<b>51,3</b>	<b>46,6</b>
<b>HBR-1,2 (% /BR)</b>	14,1	13,7	12	11,7	11,7	10,6	10,4	8,8
<b>HBR-1,4 (% /BR)</b>	85,9	86,3	88	88,3	88,3	89,4	89,6	91,2
<b>Hydrogénation (% mol)</b>	<b>99,8</b>	<b>99,7</b>	<b>99,4</b>	<b>99,4</b>	<b>99,4</b>	<b>99,5</b>	<b>99,4</b>	<b>99,8</b>

**Tableau 3: Intégration des différents pics des spectres RMN  $^1\text{H}$  des 8 échantillons de HNBR, et les teneurs calculées en acrylonitrile, butadiène 1,4 et 1,2 hydrogéné et le taux d'hydrogénation**

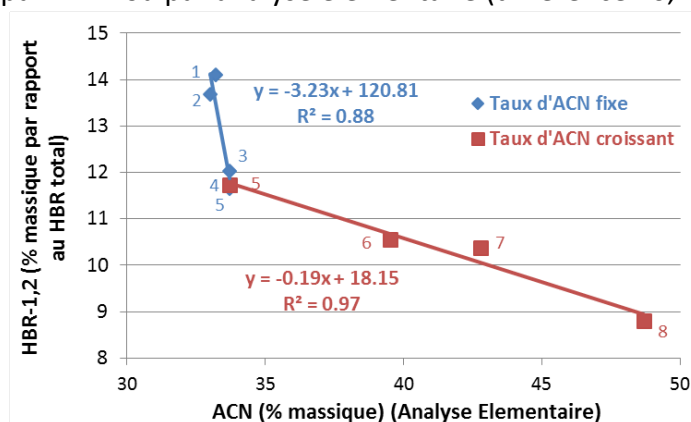
D'après ce tableau, nous pouvons noter que le taux d'ACN est relativement constant ( $37 \pm 2\%$  en poids) pour les polymères numérotés de 1 à 5, puis croît continuellement pour les échantillons numérotés de 6 à 8. Cette observation est tout à fait en accord avec les résultats donnés par l'analyse élémentaire de l'azote. Néanmoins, en comparant ces résultats à ceux du tableau 2, il s'avère que le taux massique d'acrylonitrile obtenu par RMN est supérieur (de l'ordre de 5 %) à celui obtenu par l'analyse élémentaire de l'azote. De plus, même s'il est relativement stable, le taux d'ACN des échantillons 1 à 5 présente une

variation plus large d'après les résultats de RMN comparativement aux résultats de l'analyse élémentaire (les écart-types valent respectivement 1,1% et 0,3 %). En définitive, on obtient tout de même une relativement bonne corrélation linéaire entre les deux analyses, avec une pente assez proche de 1 et une faible valeur de l'ordonnée à l'origine, comme nous pouvons le constater sur la figure 3.



**Figure 3: Comparaison entre le taux d'acrylonitrile mesuré par RMN du  $^1\text{H}$  et par analyse élémentaire**

Pour l'ensemble de nos échantillons, nous pouvons observer que le taux d'hydrogénation est supérieur à 99,4 %. Ces valeurs, calculées selon l'approche de Marshall, ne sont quasiment pas modifiées, que le calcul soit fait en utilisant les concentrations en ACN déterminées par RMN ou par analyse élémentaire (différence <0,1 %).

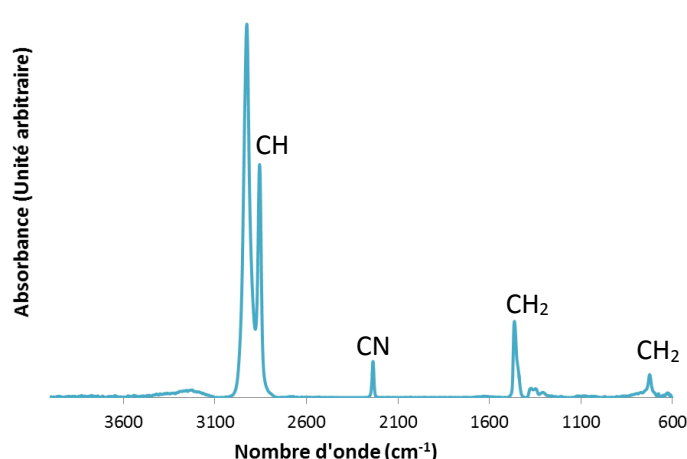


**Figure 4: Taux d'unités butadiène 1,2 dans les enchaînements polybutadiène calculés par RMN en fonction du taux d'acrylonitrile des HNBR**

En plus du taux d'acrylonitrile, nous avons pu calculer par RMN les taux d'unités butadiène -1,2 et -1,4 dans les enchaînements de polybutadiène. L'évolution des taux de butadiène -1,2 est présentée en fonction du taux d'acrylonitrile des HNBR dans la figure 4. Nous pouvons délimiter deux domaines linéaires dans ce graphe. Dans le premier, le taux d'acrylonitrile est constant autour de 34 %, alors que dans le deuxième, celui est croissant de 34 à 49 %. Nous pouvons noter que lorsque le taux d'acrylonitrile est constant, la part de butadiène -1,2 décroît sensiblement du HNBR 1 au HNBR 5 (d'environ 14 à 12 %). Lorsque le taux d'acrylonitrile augmente, la part de butadiène -1,2 diminue aussi mais de manière plus pondérée (de l'ordre de 12 à 9 %). Cette corrélation apparaît étonnante, en effet, nous n'avons pas pu trouver une cause directe la justifiant.

### II.1.3. Structure par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode rapide permettant également de déterminer la microstructure d'un HNBR, à savoir la teneur en acrylonitrile ainsi que le taux d'hydrogénation par rapport au NBR d'origine. Nous avons sélectionné la réflexion totale atténuée (ATR) par simplification bien qu'elle privilégie l'analyse de la surface. Un exemple caractéristique de spectre d'un échantillon de HNBR est présenté dans la figure 5. Celui-ci est caractérisé par plusieurs pics correspondant aux différents groupements des chaînes de HNBR. Les bandes d'absorption typiques des hydrocarbures sont situées entre 2800 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  (2 pics localisés à 2856 et 2926  $\text{cm}^{-1}$ ), vers 1460  $\text{cm}^{-1}$  et 724  $\text{cm}^{-1}$ . Le groupement acrylonitrile donne un pic caractéristique à 2236  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres ne présentent pas les faibles pics à 735  $\text{cm}^{-1}$  et à 1640  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuables aux unités polybutadiène 1,4-cis, ni la bande à 960  $\text{cm}^{-1}$  des structures butadiène 1,4-trans, ni l'épaulement à 920  $\text{cm}^{-1}$  dû à la présence de groupes  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , et enfin la faible bande entre 950 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  est également absente. L'inexistence de ces pics s'explique du fait de l'hydrogénation quasi-totale des HNBR, conformément à l'analyse RMN du proton.



**Figure 5: Spectre infrarouge en ATR de l'échantillon HNBR 1**

D'après Bruck [2,3], il est possible à partir des spectres infrarouge de déterminer la teneur en groupements acrylonitriles et en double liaisons résiduelles des échantillons de HNBR. Pour cela, il utilise trois contributions caractéristiques. La première contribution est celle de l'élongation des groupements acrylonitrile  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  qui donne un pic à 2236  $\text{cm}^{-1}$ . La deuxième contribution est l'agitation hors du plan (*wagging*)  $\omega(\text{CH})$  appartenant aux doubles liaisons des enchaînements polybutadiène trans-1,4  $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$  ( $n \geq 1$ ). Celle-ci donne un pic à 970  $\text{cm}^{-1}$ . La dernière contribution nécessaire est la bascule dans le plan (*rocking*) des  $\text{CH}_2$  dans les enchaînements de polyéthylène  $p-(\text{CH}_2)_{4+n}$  qui donne un pic à 723  $\text{cm}^{-1}$ .

Les hauteurs de ces 3 pics sont mesurées à partir de lignes de base définies comme ceci :

- $A(2236 \text{ cm}^{-1})/(2280-2200 \text{ cm}^{-1})$
- $A(970 \text{ cm}^{-1})/(1040-880 \text{ cm}^{-1})$
- $A(723 \text{ cm}^{-1})/(840-670 \text{ cm}^{-1})$

À partir de ces hauteurs, la composition molaire des HNBR se calcule selon les relations suivantes :

$$c(\text{ACN}) = \frac{A(2236)}{k(2236)} \cdot \frac{1}{\sum_i A(i)}$$

Équation 10

$$c(\text{BR}) = \frac{A(970)}{k(970)} \cdot \frac{1}{\sum_i A(i)}$$

Équation 11

$$c(\text{HBR}) = \frac{A(723)}{k(723)} \cdot \frac{1}{\sum_i A(i)}$$

Équation 12

$$\text{avec } \sum_i A(i) = \frac{A(2236)}{k(2236)} + \frac{A(970)}{k(970)} + \frac{A(723)}{k(723)}$$

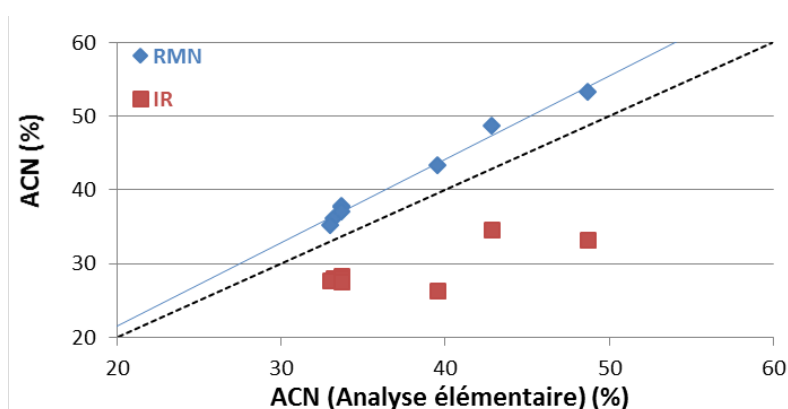
Équation 13

Les facteurs d'absorption  $k$  ont été calculés par Bruck :  $k(2236)=1$ ,  $k(970)=2,3$  et  $k(723)=0,255$ . À partir des valeurs de  $c(\text{BR})$  et  $c(\text{HBR})$ , il est possible de déterminer le taux de doubles liaisons résiduelles (RDB) selon l'équation suivante :

$$\text{RDB (\%)} = \frac{c(\text{BR})}{c(\text{BR}) + c(\text{HBR})} \cdot 100$$

Équation 14

Bien que la teneur en double liaisons résiduelles soit trop faible pour être détectée en spectroscopie infrarouge, nous pouvons essayer d'estimer le taux d'acrylonitrile à partir des deux pics d'ACN et de butadiène hydrogéné (respectivement  $2236 \text{ cm}^{-1}$  et  $723 \text{ cm}^{-1}$ ). Les résultats sont compilés dans la figure 6.



**Figure 6 : Comparaison des taux d'acrylonitrile des échantillons de HNBR calculés à partir des pics à  $2236$  et  $723 \text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouges et à partir de la RMN du  $^1\text{H}$ .**

Nous pouvons observer d'après cette figure que les taux d'acrylonitrile obtenu selon l'approche de Bruck sont tous largement inférieurs à ceux estimés par analyse RMN du proton et par analyse élémentaire, dispersés et n'évoluent guère entre les différents échantillons tandis qu'une bonne corrélation est obtenue entre les valeurs obtenues par RMN et par analyse élémentaire. L'approche n'est donc pas satisfaisante dans notre cas, ce qui peut être attribué aux valeurs du facteur  $k$  données par Bruck ou, puisque l'on a utilisé la technique ATR, une orientation préférentielle à la surface est détectée, tandis que les techniques RMN et analyse élémentaire sont naturellement plus massique.



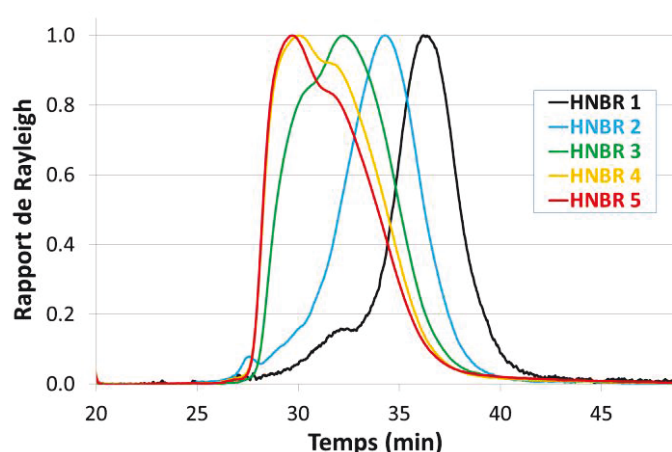
## II.1.4. Masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique

Afin de connaître le poids moléculaire de nos divers échantillons de HNBR, ainsi que leur polydispersité, nous avons eu recours à la chromatographie d'exclusion stérique (SEC : *Size Exclusion Chromatography*), aussi connu sous le nom de chromatographie par perméation de gel (GPC : *Gel Permeation Chromatography*) [4].

On rappelle ici que la SEC est une technique de séparation des composés en solution en fonction de leur encombrement stérique (volume hydrodynamique). Le polymère dissout dans un bon solvant est entraîné par un courant continu du même solvant (phase mobile) qui passe à travers les particules d'un gel rigide et poreux (phase stationnaire) compacté dans des colonnes.

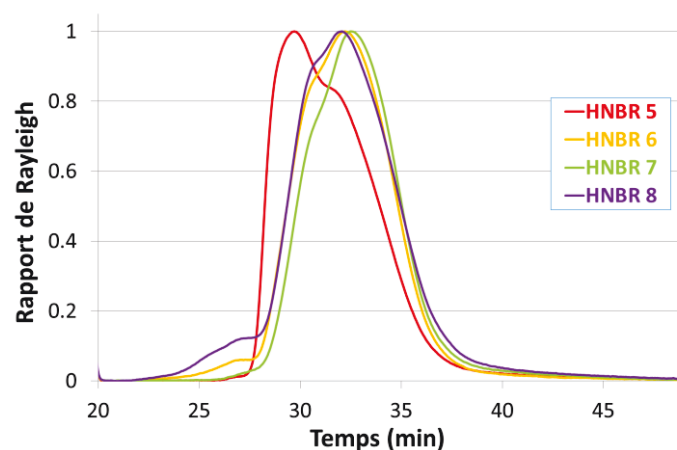
La séparation des composés est fondée sur leur rayon hydrodynamique, les grosses molécules ayant un temps de rétention dans les colonnes plus court que les plus petites molécules qui ont tendance à s'attarder dans les pores des colonnes. La séparation se base sur des interactions physiques, les interactions chimiques étant exclues. La forme du pic d'élution donne une idée de la distribution en taille des macromolécules, un pic large indiquant une polymolécularité importante.

A partir des temps de rétention mesurés et grâce à un étalonnage, préalablement effectué avec des polymères de masses moléculaires connues et monodisperses (polystyrène), il est possible de remonter aux masses moléculaires moyennes en nombre  $\overline{M}_n$  et en poids  $\overline{M}_w$  du polymère (en équivalent polystyrène) et à son indice de polymolécularité  $I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ . Un détecteur par diffusion de lumière en sortie de colonne permet de connaître les masses molaires directement.



**Figure 7 : Elution en fonction du temps des échantillons de HNBR 1 à 5, mesure effectuée par SEC avec un détecteur par diffusion de lumière**

Les mesures ont été effectuées par l'Institut Charles Sadron de Strasbourg. L'appareillage utilisé est équipé d'une détection réfractométrique (Shimadzu RID10A) associée à un détecteur UV (Shimadzu SPD M20A) et un détecteur à diffusion de la lumière 3 angles TREOS (Wyatt). La séparation s'effectue sur cinq colonnes mixtes en série d'une granulométrie égale à 10  $\mu\text{m}$ , l'éluant utilisé étant le THF (1 ml/min). L'étalonnage se fait à l'aide d'une courbe établie à partir de 16 standards Polymer Lab de polystyrène. Les chromatogrammes de nos HNBR sont regroupés dans les figures 7 et 8.



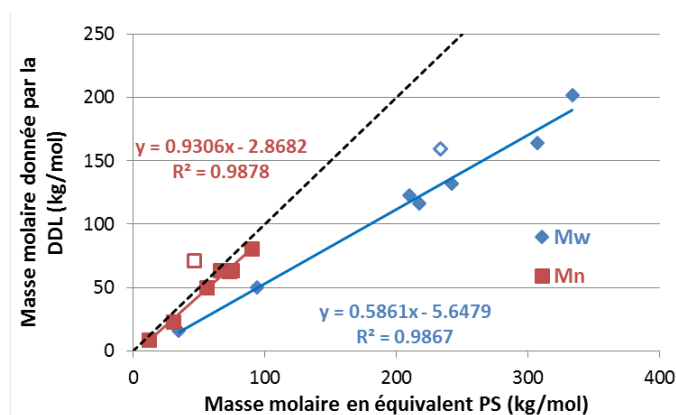
**Figure 8: Elution en fonction du temps des échantillons de HNBR 5 à 8, mesure effectuée par SEC avec un détecteur par diffusion de lumière**

Le tableau 4 regroupe les masses moléculaires en nombre et en poids, ainsi que les indices de polydispersité des échantillons HNBR purifiés. Les résultats sont donnés à partir de l'étalonnage par les échantillons standards de polystyrène (détecteur réfractométrique) ainsi qu'à partir du détecteur à diffusion de la lumière.

Echantillon	Equivalent PS (RI)			Diffusion de la lumière		
	Mn	Mw	I=Mw/Mn (éq PS)	Mn	Mw	I=Mw/Mn
	(kg/mol)	(kg/mol)		(kg/mol)	(kg/mol)	
HNBR 1	12	35	2,9	9	16	1,8
HNBR 2	30	94	3,1	23	50	2,2
HNBR 3	55	218	3,9	50	116	2,3
HNBR 4	73	307	4,2	63	164	2,6
HNBR 5	90	334	3,7	81	202	2,5
HNBR 6	74	242	3,3	63	132	2,1
HNBR 7	66	210	3,2	64	123	1,9
HNBR 8	46	233	5	71	159	2,2

**Tableau 4: Analyse GPC des échantillons de HNBR (masses moléculaires et indices de polydispersité)**

A partir de ce tableau, la figure 9 présente les valeurs de  $M_n$  et de  $M_w$  obtenues via le détecteur par diffusion de lumière en fonction de celles obtenues d'après le détecteur réfractométrique et les standards de polystyrène.



**Figure 9: Masses moléculaires déterminées par diffusion de la lumière en fonction de la masse en équivalent PS. Les formes vides correspondent à l'échantillon de HNBR 8 et sont exclues des régressions linéaires.**

Nous observons d'après le tableau 4 et la figure 9 que les masses molaires de la diffusion de la lumière (DDL) sont toutes (excepté pour la valeur de  $M_n$  de l'échantillon HNBR 8) inférieures à celles données par le détecteur réfractométrique. Cependant, une assez bonne corrélation linéaire, passant par l'origine, existe entre les deux grandeurs. Les valeurs des masses molaires  $M_n$  sont très proches de la médiane (pente de 0,93) tandis que celles de  $M_w$  sont les plus éloignées (pente de 0,59), tout ce passe comme si le versant des grandes masses de la distribution développe un rayon de giration plus important que son équivalent PS, probablement à cause d'une rigidité relative de ses segments ou une ramification de sa structure. Dans le cas présent, la microstructure d'une chaîne peut dépendre de sa masse. A titre d'information, un taux d'ACN plus important, comme c'est le cas de ces échantillons, induit une ramification moindre puisque celle-ci est normalement issue des enchaînements de butadiène [5]. Le comportement du polymère HNBR 8 est intrigant puisque sa masse  $M_w$  diminue, comme tous les autres polymères (de 233 à 159 kg/mol) tandis qu'il est le seul à montrer une augmentation de  $M_n$  (de 46 à 71 kg/mol) lorsque l'on passe du détecteur réfractométrique à celui en diffusion de la lumière. Ce comportement pourrait vraisemblablement être lié au fait qu'il s'agit du seul polymère dont le chromatogramme présente une distribution bimodale plus prononcée que tous les autres polymères, comme montré dans la figure 8 (voir la portion des grandes masses entre 25 et 28 minutes de temps d'élution).

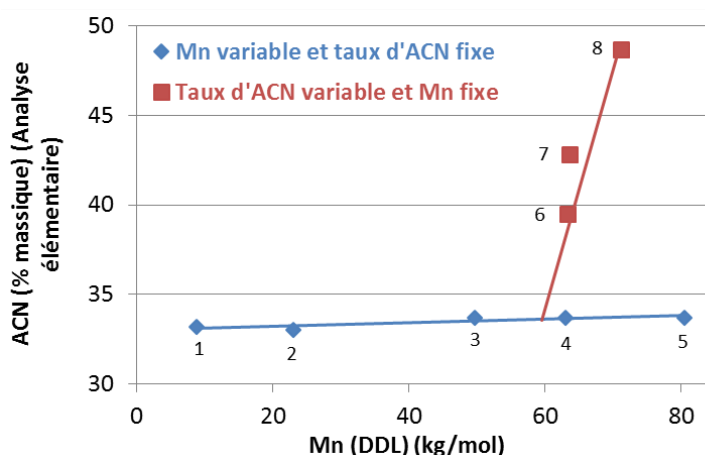
Dans le tableau 4, les résultats de la SEC montrent que parallèlement à l'augmentation de la masse moléculaire du HNBR 1 à 5, l'indice de polydispersité s'accroît. Cette élévation de l' $I_p$  est liée à la méthode de préparation des échantillons. En effet, les échantillons HNBR 1 à 4 sont issus du NBR source de l'échantillon HNBR 5. Avant d'être hydrogéné, ce NBR a subi une réaction de métathèse, de plus en plus poussée en allant de l'échantillon HNBR 4 à l'échantillon HNBR 1. Cette réaction de métathèse, dont le but est de couper les chaînes afin de diminuer la masse moléculaire de l'échantillon, a pour effet secondaire de resserrer la distribution en masse. Comme dans toute réaction de scission de chaîne, plus la réaction de métathèse est importante, plus la distribution en masse devient étroite [6].

Il semble toutefois que cet effet ne soit pas apparu pour l'échantillon HNBR 4 qui a subi la plus faible diminution de masse par réaction de métathèse. Cet échantillon présente en effet un  $I_p$  plus important que celui du HNBR 5.

Il apparaît à ce point de cette étude que nos polymères peuvent être scindés en deux séries :

- dans la première, la structure du polymère est constante (avec un taux d'ACN de l'ordre de 34 % en masse selon l'analyse élémentaire) et la masse molaire est variable ( $M_n$  (DDL) est compris entre 9 et 81 kg/mol). Dans cette catégorie se classeraient les échantillons HNBR 1 à 5.
- pour la deuxième série, la masse molaire est "relativement" constante ( $M_n$ (DDL)=63-71 kg/mol) pour une teneur en ACN variable (entre 34 et 49 % en masse selon l'analyse élémentaire). Dans cette série, nous pourrions y classer les échantillons HNBR 4, 6, 7 et 8, en tenant compte des données recueillies jusqu'ici.

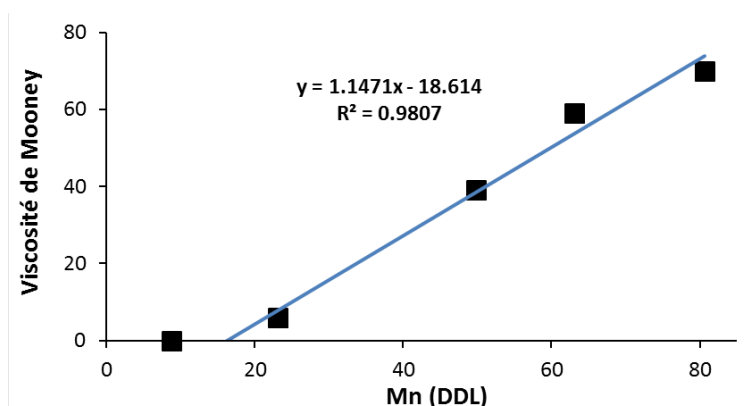
La figure 10 permet de mieux visualiser les deux séries puisqu'elle présente, pour les 8 différents échantillons de HNBR, le taux d'acrylonitrile mesuré à partir de l'analyse élémentaire en fonction de la masse moléculaire  $M_n$ , cette dernière étant déterminée par la SEC couplée au détecteur à diffusion de la lumière.



**Figure 10: Evolution du taux d'ACN des échantillons de HNBR 1 à 8 en fonction de la masse moléculaire  $M_n$  définie par la SEC avec le détecteur à diffusion de la lumière. Chacun des échantillons est identifié par le chiffre utilisé dans les différents tableaux de ce chapitre.**

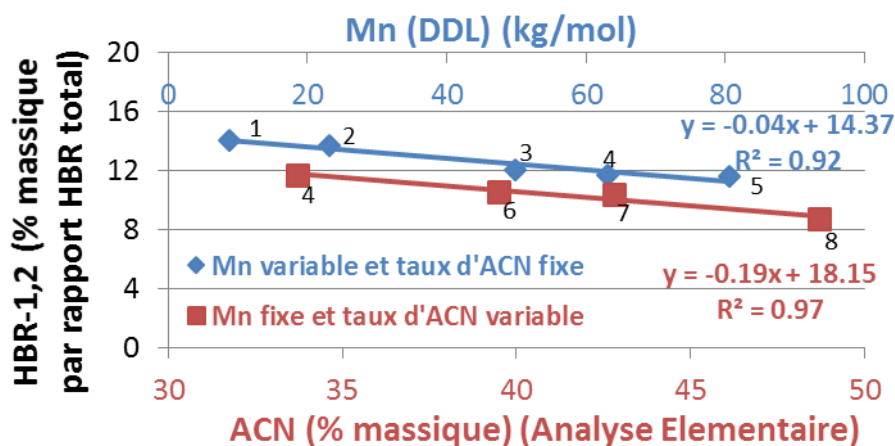
Nous avons noté d'après le tableau 1 que la viscosité de Mooney augmentait entre les échantillons HNBR 1 et HNBR 5. Nous avons alors attribué l'augmentation de la viscosité de Mooney à une probable augmentation de la masse molaire.

Effectivement, la figure 11 montre qu'une corrélation linéaire existe entre la viscosité Mooney et la masse moléculaire moyenne (ici,  $M_n$ ) des échantillons de polymères ayant une structure chimique identique, soit 34 % d'acrylonitrile d'après l'analyse élémentaire (HNBR 1 à 5). Il apparaît que la viscosité de Mooney ne commence à se corréler proportionnellement avec la masse molaire qu'au-delà d'une masse critique, estimée ici à une vingtaine de kg/mol.



**Figure 11: Viscosité de Mooney des échantillons HNBR 1 à 5 en fonction de leur masse molaire  $M_n$  donnée via le détecteur par diffusion de lumière.**

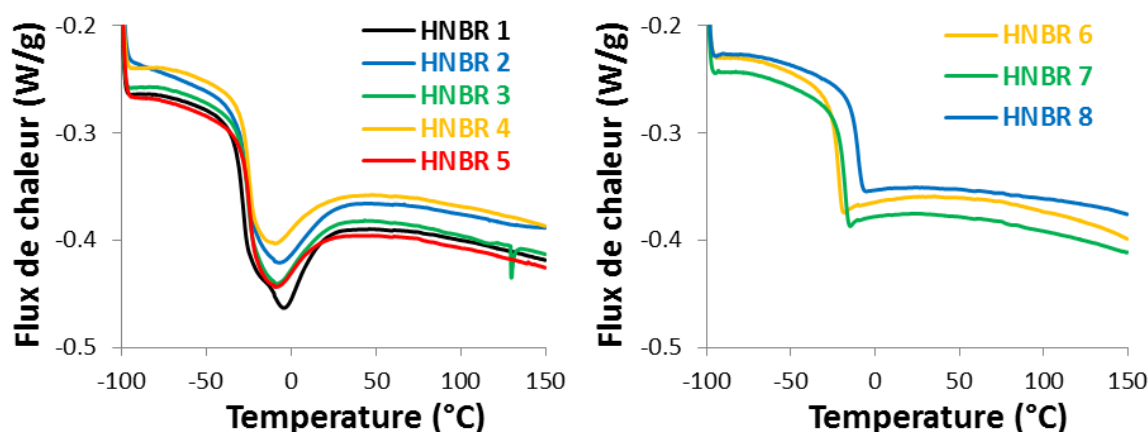
La figure 12 présente, également en fonction de la masse moléculaire calculée par la SEC couplée au détecteur par diffusion de la lumière, l'évolution de la part d'unités butadiène-1,2 déterminée par RMN du proton. Nous constatons deux corrélations structurales. Lorsque la masse moléculaire est croissante (HNBR 1 à HNBR 5), la part de HBR-1,2 diminue linéairement. Ainsi, plus la réaction de métathèse est importante (HNBR 5 à HNBR 1), plus la part finale de HBR-1,2 est importante. Ceci voudrait dire que les diènes, introduits dans la réaction de métathèse sur les NBR, réagissent prioritairement avec les unités butadiène-1,4. La deuxième corrélation lie le taux d'enchaînements butadiène au taux d'acrylonitrile (figures 4 et 12). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de cas permettant d'expliquer et de confirmer précisément ces deux points.



**Figure 12: Evolution du taux d'unités butadiène 1,2 dans les enchaînements polybutadiène, en fonction de la masse moléculaire  $M_n$  pour la série de HNBR à taux d'ACN variable, et en fonction du taux d'ACN pour la série à masse moléculaire variable.**

## II.1.5. Transitions thermiques par calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC ou *Differential Scanning Calorimetry*) a permis de mettre en évidence les événements thermiques qui peuvent se produire dans la plage de température considérée. Les échantillons ont subi successivement deux descentes de la température ambiante à  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (refroidissement non contrôlé entre 10 et  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) chacune suivie par une montée thermorégulée jusqu'à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La figure 13 présente les résultats du second balayage en température de  $-100$  à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour l'ensemble des échantillons HNBR 1 à 8. Tous les échantillons sont caractérisés par un saut de la ligne de base du flux de chaleur attribué à la transition vitreuse du polymère et qui est localisée vers  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pour les échantillons HNBR 1 à 5 (34 % d'ACN) la transition est suivie d'un pic enthalpique endothermique de relaxation entre  $-10$  et  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette relaxation, associée généralement avec la mobilité des segments à l'état vitreux, semble absente pour les échantillons HNBR 6 à 8 qui sont caractérisés par les taux d'acrylonitrile les plus élevés. Cette absence de relaxation uniquement pour ces trois derniers échantillons nous impose de rejeter l'échantillon HNBR 4 de la deuxième série que nous avons décrite dans le paragraphe II.1.4. Nous rappelons que cette série est caractérisée par un taux d'ACN variable et une masse moléculaire fixe.



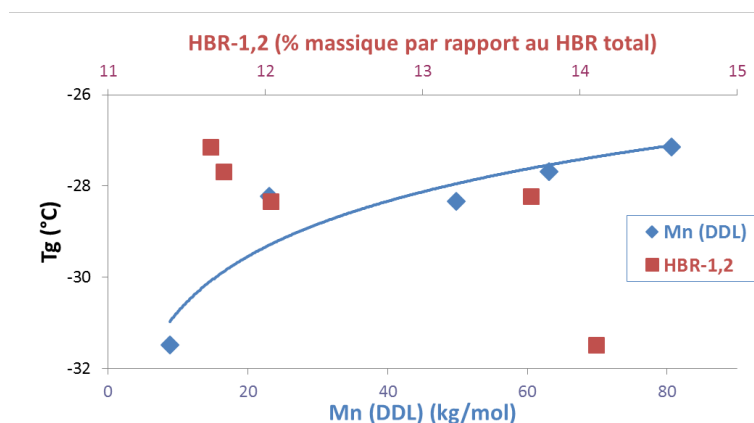
**Figure 13: Courbes de DSC des échantillons HNBR 1 à HNBR 8, second balayage de  $-100$  à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , chauffe à  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$**

Echantillon HNBR	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_g\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	-31,5	-28,2	-28,3	-27,7	-27,1	-24,7	-20,1	-11,4

**Tableau 5: Température de la transition vitreuse des échantillons HNBR 1 à 8 lors du second balayage en température**

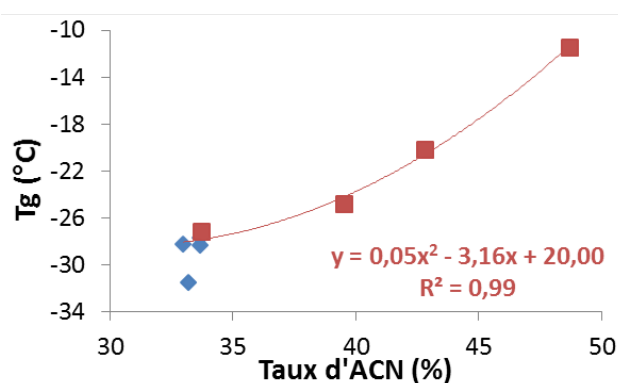
Le tableau 5 compile les  $T_g$  des huit échantillons de HNBR déterminées lors de la seconde montée en température. Nous pouvons observer sur ce tableau et sur la figure 14 que la  $T_g$  augmente légèrement avec la masse moléculaire pour les échantillons HNBR 1 à HNBR 5 (de  $-31,5$  à  $-27,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Cette augmentation est vraisemblablement associée avec la légère augmentation du taux d'ACN (figure 10) et ne peut être liée à la variation du taux de

PB-1,2. Cette dernière est certes intimement associée avec la réduction de  $M_w$  (voir figure 14), comme démontré précédemment, mais la  $T_g$  est normalement supposée augmenter avec le taux de PB-1,2. La rigidification par l'augmentation du taux d'ACN avec  $M_w$  surpasse donc son ramollissement avec la diminution du taux de PB-1,2.



**Figure 14: Evolution de la  $T_g$  des HNBR en fonction de leur masse moléculaire et du taux de polybutadiène-1,2.**

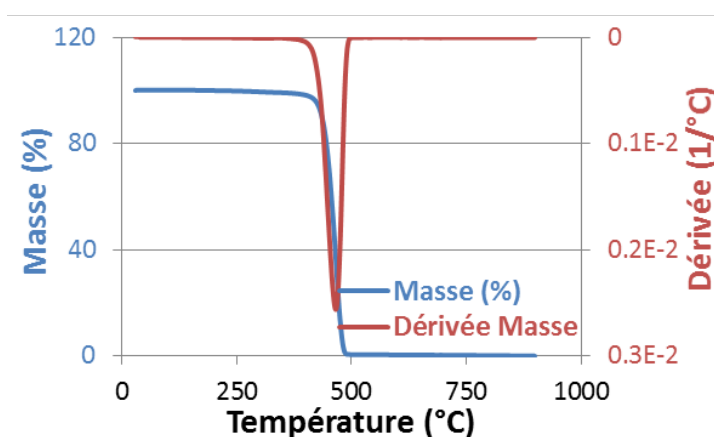
La  $T_g$  est beaucoup plus sensiblement affectée par le taux d'acrylonitrile puisque l'on passe de  $-27,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon HNBR 5 à  $-11,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon HNBR 8. De plus, une relation polynomiale peut être définie entre la  $T_g$  et le taux d'acrylonitrile (figure 15), ce qui traduit une rigidité croissante du polymère. On note que l'échantillon HNBR 1 (en bleu sur la figure), s'éloigne particulièrement de cette loi polynomiale, ce qui ne s'explique pas facilement, même du point de vue de la masse moléculaire.



**Figure 15: Evolution de la  $T_g$  des HNBR en fonction de leur teneur en acrylonitrile**

## II.1.6. L'analyse thermogravimétrique

Nous avons analysé l'ensemble des échantillons de HNBR à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG) afin de déterminer les propriétés thermiques. L'appareil utilisé est un TOLEDO TGA 851<sup>e</sup> de METTLER. Les échantillons de l'ordre de 40 mg sont chauffés sous un flux d'azote (débit 100 ml/min) de 30 °C à 900 °C à une vitesse de 10 °C par minute. Un exemple de courbe obtenue par ATG dans la figure 16.



**Figure 16: Courbe d'ATG obtenue pour le HNBR 5 lors d'une chauffe de 30 à 900 °C sous azote à 10 °C par minute**

Pour tous les échantillons, nous pouvons observer une perte de masse qui est étendue sur un intervalle de 150 °C et centrée vers 470 °C comme très nettement montré par la dérivée de la variation de masse. La perte de masse enregistrée est supérieure à 99,5 % dans le domaine de température défini ici, quel que soit l'échantillon de HNBR. Ces mesures ATG confirment la caractéristique de bonne tenue à la température du HNBR puisque les échantillons ne subissent aucune perte de masse sous azote avant 350 à 400 °C.



## II.1.7. Résumé

Deux séries d'échantillons sont mises en évidence :

La première (HNBR 1 à 5) est caractérisée par une teneur constante d'acrylonitrile autour de 34 %, une légère diminution de la part de butadiène-1,2 et l'augmentation de la masse moléculaire, qui est vraisemblablement responsable d'une légère augmentation de la  $T_g$  (de -32 à -27°C). Pour finir, cette série montre une légère augmentation de l'indice de polydispersité de 1,8 à 2,5 due à la réaction de métathèse. Ces données sont résumées dans le tableau 6.

Echantillon de HNBR	1	2	3	4	5
$M_n$ (DDL) (kg/mol)	9	23	50	63	81
HBR-1,2 (% massique/HBR)	14,1	13,7	12	11,7	11,7
$T_g$ (°C)	-31,5	-28,2	-28,3	-27,7	-27,1

**Tableau 6: Polymères à masse moléculaire variable, teneur en acrylonitrile constante (34 % en masse).**

La deuxième série contient des échantillons ayant un taux d'acrylonitrile croissant entre les échantillons HNBR 6, 7 et 8, avec une diminution sensible de la part de butadiène-1,2 dans les parties polybutadiène, ces deux facteurs ayant pour conséquence de faire augmenter la  $T_g$ . Enfin, cette série est caractérisée par une masse moléculaire relativement constante. Comme signalé dans le paragraphe concernant la DSC, l'échantillon HNBR 4, qui possède une masse moléculaire de même ordre, a été exclu de cette série, du fait de l'absence de relaxation dans le thermogramme de DSC. Ces données sont résumées dans le tableau 7.

Echantillon de HNBR	6	7	8
Taux d'ACN (% massique)	39,5	42,8	48,7
HBR-1,2 (% massique/HBR)	10,6	10,4	8,8
$T_g$ (°C)	-24,7	-20,1	-11,4

**Tableau 7 : Polymère à teneur en ACN variable,  $M_n$  constante (70±5kg/mol)**

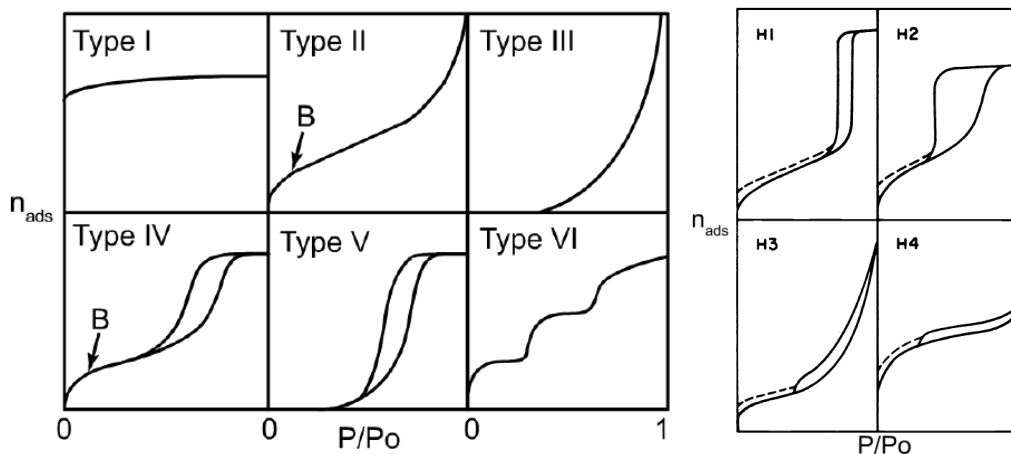
Notons que le polymère HNBR 8 se singularise par une distribution de masse molaire notablement bimodale.

Ainsi, la série allant du HNBR 1 au HNBR 5 nous permettra d'étudier les effets de la masse moléculaire. La série allant du HNBR 6 au HNBR 8 nous permettra d'étudier les effets de la polarité et de la structure (rigidité) du polymère.

## II.2. LES CHARGES RENFORÇANTES

### II.2.1. Adsorption de gaz

L'adsorption isotherme de gaz consiste à mesurer, à température constante, la quantité de fluide adsorbé sur la surface des poudres en fonction de la pression de gaz. La physisorption de gaz comme l'azote est une méthode courante dans l'évaluation de la texture des poudres. L'adsorption physique d'un gaz implique l'existence de forces dispersives de nature attractive et de répulsion à courte distance. La physisorption est accompagnée de faibles chaleurs d'adsorption (de l'ordre de la dizaine de kJ par mole). Par rapport à la chimisorption, la physisorption permet de recouvrir la surface d'un adsorbant par une multicouche moléculaire. La physisorption est influencée par la température, la pression, la nature du gaz et l'adsorbant. Ainsi, la quantité adsorbée va dépendre de ces paramètres. En dessous de la température critique, la quantité adsorbée d'un gaz est fonction uniquement de la pression relative, pour un gaz et un solide donné.



**Figure 17: Classification des différentes isothermes d'adsorption-désorption et des différentes hystérèses**

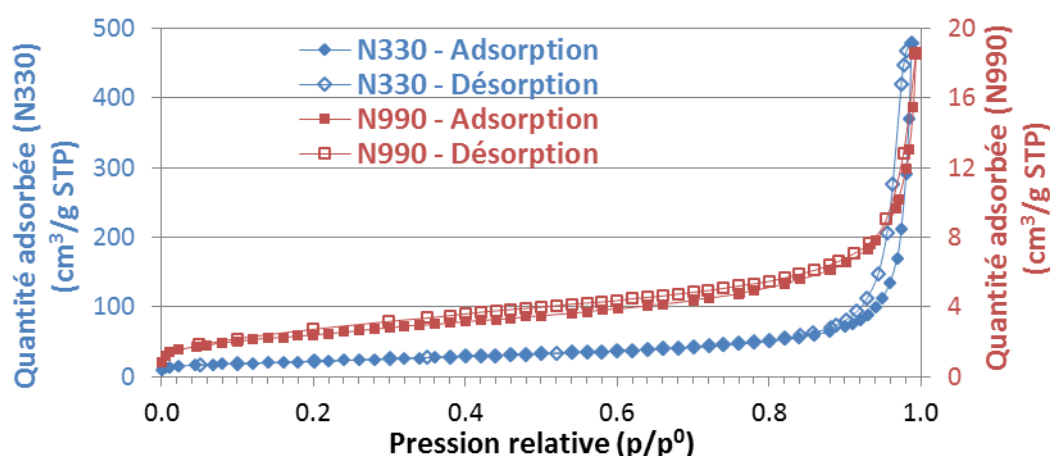
La majorité des isothermes de physisorption, qui sont le reflet des interactions entre un solide et un adsorbant, peuvent être groupés en six types présentés dans la figure 17 [7]. Certains peuvent voir apparaître une hystérèse qui a lieu dans la gamme multicouche à pression relative élevée et est associée à la condensation capillaire. La méthode d'adsorption Brunauer-Emmet-Teller (BET) [8] est largement utilisée en tant que procédure standard de détermination de la surface spécifique des matériaux poreux et finement divisés, malgré la simplification du modèle sur lequel se base la méthode. En effet, une des hypothèses de cette méthode suppose que la surface de l'adsorbant est uniforme, ce qui peut sembler incorrect dans l'essentiel des cas. La surface BET utilisée en tant que surface spécifique reste un bon indicateur pour étudier l'évolution de la taille des particules. Il est habituel d'appliquer l'équation BET dans sa forme linéaire :

$$\frac{p}{n_a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0}$$

**Équation 15**

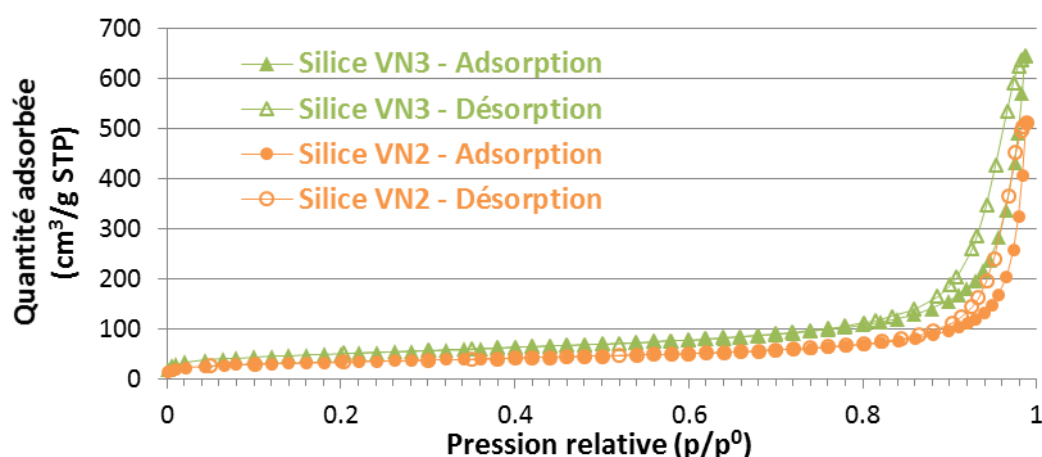
où  $n^a$  est la quantité adsorbée à la pression relative  $p/p^0$  et  $n_m^a$  est la capacité de la monocouche. Selon la théorie BET,  $C$  est relié exponentiellement à l'enthalpie (chaleur) d'adsorption dans la première couche adsorbée. Il est habituellement reconnu que la valeur de  $C$  peut être utilisée pour la caractérisation de la forme de l'isotherme mais plus simplement pour avoir une indication de l'ampleur de l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat. Une haute valeur de  $C$  ( $\approx 100$ ) est associée avec un genou brusque sur l'isotherme où il est facile de visualiser le point B des isothermes de type II et IV (figure 17). L'équation BET requiert une relation linéaire entre  $p/(n^a(p^0-p))$  et  $p/p^0$ . La gamme de linéarité est restreinte à une zone limitée de l'isotherme, généralement entre 0,05 et 0,30 pour la pression relative.

Le calcul de la surface spécifique, ou surface BET, se fait à partir de la capacité de la monocouche et nécessite de connaître la surface  $a_m$  occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche complète ( $a_m(N_2)=0,162 \text{ nm}^2$  à  $-196^\circ\text{C}$ ). Ainsi,  $A_s(\text{BET})=n_m^a \cdot N_A \cdot a_m$  et  $a_s(\text{BET})=A_s(\text{BET})/m$ , où  $A_s(\text{BET})$  et  $a_s(\text{BET})$  sont respectivement les surfaces totales et spécifique, de l'adsorbant de masse  $m$ , et  $N_A$  est la constante d'Avogadro. L'évaluation de la texture de nos charges, noirs de carbone et silices, a été réalisée par adsorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$ . L'appareil utilisé pour les mesures est l'ASAP 2020 de Micromeritics. Avant l'adsorption de gaz, les échantillons, déposés au fond d'un tube en verre, subissent une étape de dégazage sous vide (0,3 torr) pendant une nuit complète, afin d'éliminer toute espèce adsorbée (eau, hydrocarbures...). La température de dégazage est différente selon la nature du matériau,  $300^\circ\text{C}$  pour les noirs de carbone et  $150^\circ\text{C}$  pour les silices. La température inférieure pour la silice est choisie afin d'éviter la déshydroxylation de la surface. Après le dégazage, le tube est fixé à une rampe d'analyse est plongé dans un bain d'azote liquide à  $-196^\circ\text{C}$ . L'azote est introduit par étapes dans le tube à différentes pressions relatives  $p/p^0$  (de  $10^{-3}$  à 1). Chaque étape d'introduction d'azote est précédée d'un délai d'attente. Ceci permet d'atteindre systématiquement l'équilibre, à chaque pression relative donnée. Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues représentent le volume adsorbé et désorbé en fonction de la pression relative. L'allure générale de chaque isotherme renseigne sur le type de porosité.



**Figure 18: Isothermes d'adsorption (formes pleines) et de désorption (formes vides) d'azote des échantillons de noir de carbone N330 et N990.**

Les isothermes obtenues dans le cas de nos échantillons de noirs de carbone N330 et N990 et de silices VN2 et VN3 sont présentées respectivement dans la figure 18 et la figure 19.



**Figure 19: Isothermes d'adsorption (formes pleines) et de désorption (formes vides) d'azote des échantillons de silice VN2 et VN3**

L'ensemble des isothermes d'adsorption, que ce soit pour les noirs de carbone ou les silices, présente la même allure, et seule la quantité d'azote totale adsorbée diffère. Le départ de l'isotherme ( $p/p^0 < 0,3$ ) est caractéristique d'une isotherme de type II ou IV associé à une adsorption monocouche-multicouche et est indicative d'un haut degré de non-porosité ou de macroporosité [9]. Une petite quantité de microporosité n'est pas à exclure puisque le volume d'azote absorbé n'est pas nul au niveau des premiers points de l'isotherme d'adsorption. La courbe atteint rapidement une zone linéaire à une pression relative inférieure à 0,1. Ce point (point B sur l'isotherme de type II et IV, figure 17) est la séparation entre l'adsorption de la première couche d'azote et l'adsorption multicouche.

Les isothermes arborent cependant une boucle d'hystérèse pour  $P/P_0 > 0,8$  absente des isothermes de type II mais présente dans les isothermes de type IV. Selon Leblanc *et al.* [10] ou Sarawade *et al.* [11], cette hystérèse correspond à de la mésoporosité dans le cas des silices précipitées. Pour Kameya *et al.* ou encore Nakai *et al.*, cette hystérèse observée sur les noirs de carbone est attribuée à la condensation capillaire de l'azote dans les vides inter-particulaires formés dans les agrégats [12,13]. L'hystérèse obtenue dans l'ensemble des échantillons est assez étroite avec une adsorption et une désorption quasi verticales et parallèles dans la gamme de pression relative de 0,9 à 1. Cependant, cette hystérèse ne présente pas de plateau comme c'est le cas de l'hystérèse de type H1. La forme étroite et abrupte de l'hystérèse obtenue pour nos échantillons ne correspond à aucune des hystérèses list e par l'IUPAC. Julve *et al.* [14] défini cette hystérèse comme une hystérèse H1 sans plateau.

Dans le cas du noir de carbone N990, on observe néanmoins que l'hystérèse apparait à partir d'une pression relative beaucoup plus faible, ( $p/p^0 \approx 0,1$ ). Cependant, la quantité d'azote adsorbé pour ce matériau est très faible (on atteint moins de 20 cm³/g STP à  $p/p^0 = 1$ ), la quantité d'échantillon analysée a peut-être été insuffisante pour avoir une

précision raisonnable. En effet, d'après la valeur de surface BET obtenue qui est d'environ 8 m<sup>2</sup> par gramme, seule une surface de l'ordre de 1 m<sup>2</sup> a été analysée alors qu'il est préférable d'avoir au moins de 10 à 20 m<sup>2</sup> de surface.

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET ont été obtenues à partir de la partie linéaire des isothermes dans la gamme de pression relative comprise entre 0,02 et 0,3. La masse utilisée dans les calculs est celle de l'échantillon après dégazage. A partir de cette surface spécifique, il est également possible de calculer les diamètres moyens équivalents des particules des différentes charges. Dans le cas de particules sphériques, le calcul peut se résumer à l'équation suivante [15]:

$$x = \frac{6}{a_s(\text{BET}) \times \rho_s}$$

**Équation 16**

où x est le diamètre moyen des particules en µm,  $a_s(\text{BET})$  est la surface spécifique déterminée par la méthode BET en m<sup>2</sup>/g et  $\rho_s$  la masse volumique de la particule considérée en g/cm<sup>-3</sup>. Pour les silices et les noirs de carbone, on considère des masses volumiques respectives de 2,2 et 1,8 g/cm<sup>-3</sup> [16].

Les valeurs calculées sont regroupées dans le tableau 8.

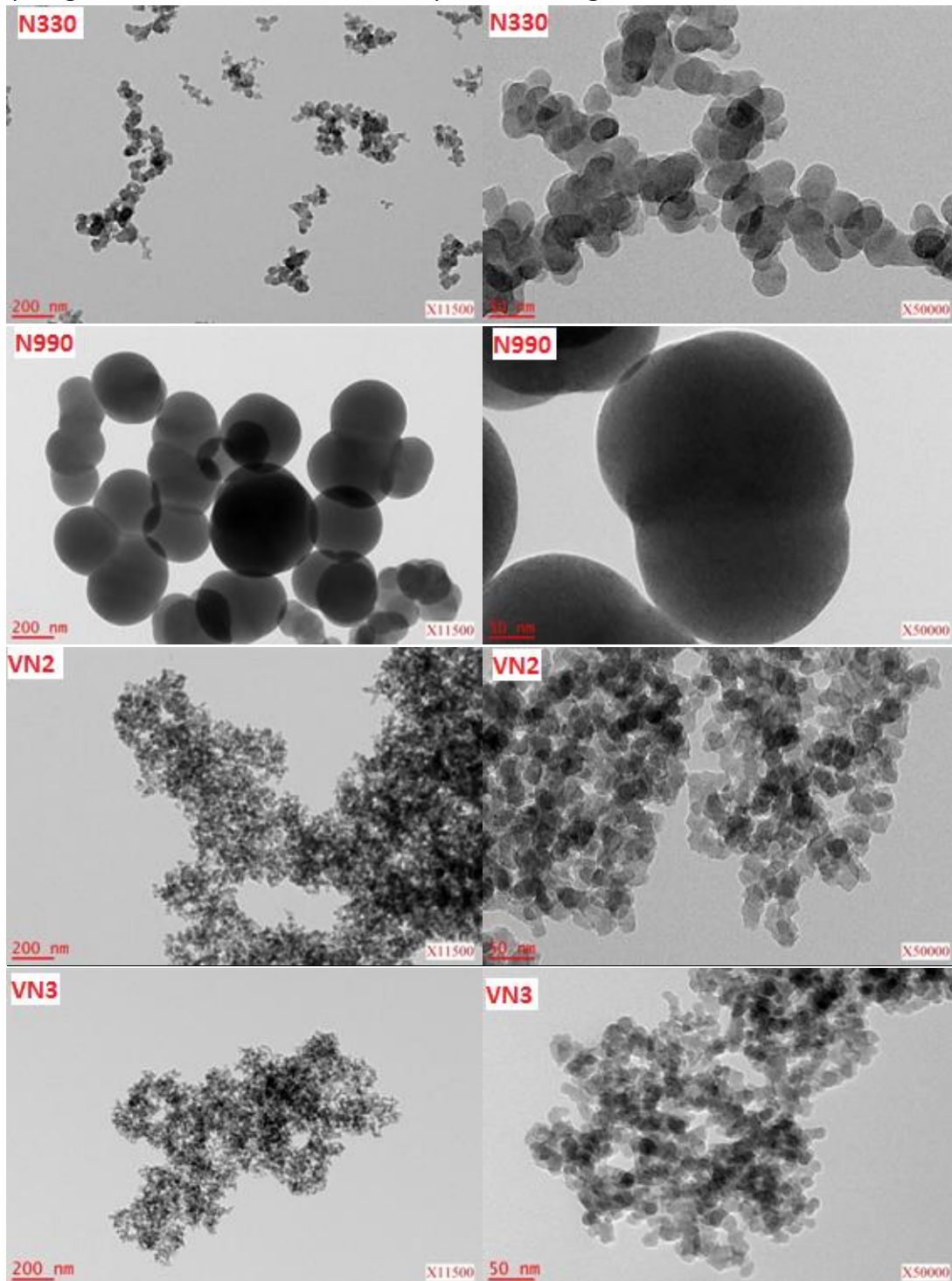
Echantillon	Surface spécifique ± 1 (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	Diamètre sphère équivalent (nm)
Noir de carbone N330	80	147	42
Noir de carbone N990	9	100	381
Silice VN2	117	328	23
Silice VN3	177	259	15

**Tableau 8: Surface spécifique des échantillons, C<sub>BET</sub> et diamètre des sphères équivalentes, données déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à -196°C par la méthode BET**

Comme il était attendu d'après la nomenclature ASTM des noirs de carbone, où le premier chiffre est indicateur de la taille des particules et de la surface spécifique, nous observons une différence importante dans la surface spécifique des noirs de carbone. Le N990, avec environ 9 m<sup>2</sup>/g, présente en effet une surface BET très faible d'environ neuf fois inférieure à celle du N330. Le noir de carbone N990 qui est un noir thermique, est prévu pour être un agent de renforcement de faible efficacité dans les élastomères. Il est ainsi qualifié d'inactif, puisqu'il ne peut échanger qu'une quantité de surface limitée avec une matrice élastomère. Les silices présentent une surface spécifique plus élevée que pour les noirs de carbone. La silice VN3 possède la surface la plus importante avec environ 177 m<sup>2</sup>/g. C'est une silice largement utilisée industriellement de par ses bonnes capacités de renforcement. Si l'on porte notre attention sur la valeur de C qui est importante pour tous les échantillons, celle-ci est plus élevée pour les silices que pour les noirs de carbone. Ceci indique une interaction adsorbant-molécule d'azote plus importante dans le cas de la silice.

## II.2.2. Microscopie électronique

Les échantillons de noir de carbone et de silice ont été observés par microscopie électronique en transmission MET (Philips, CM200) et à balayage MEB (voir annexe 2.). Quelques clichés obtenus sont présentés sur la figure 20. Pour le microscope en transmission, les échantillons ont été dispersés par ultrasons dans du chloroforme puis quelques gouttes de la solution ont été déposées sur la grille d'observation en cuivre.



**Figure 20: Clichés de microscopie électronique en transmission des noirs de carbone N330, N990, et des silices VN2 et VN3.**



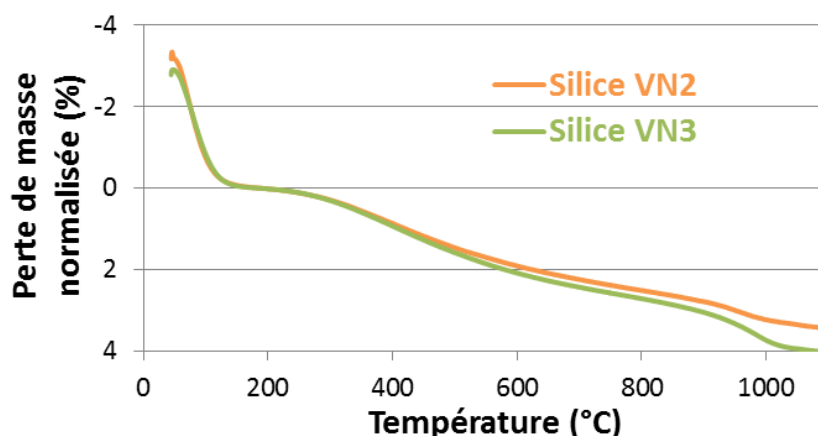
La microscopie électronique en transmission permet d'observer les agrégats des différentes poudres si celles-ci ont bien été dispersées dans le chloroforme. Malheureusement pour les silices, leur caractère hydrophobe n'a pas permis d'observer les agrégats bien séparés, puisqu'on observe encore des amas d'agrégats. Il est néanmoins possible d'observer la particule élémentaire de chacun des échantillons. La plus grande différence se situe au niveau des noirs de carbone, autant en terme de structure que de taille des particules. En effet, le noir de carbone N330 issu du procédé au four présente une structure relativement importante avec des chapelets de l'ordre de la dizaine de particules coalescées. Ces particules primaires ont une taille comprise dans une gamme de 30 à 40 nm. Le noir de carbone N990, qui est un noir thermique, présente une structure très faible avec un nombre de particules coalescées plutôt faible pour chaque agrégat. De plus, la taille des particules est bien plus importante tout en étant hétérogène, elle est en effet supérieure à 100 nm et peut dépasser les 500 nm. Les silices semblent plus proches d'un point de vue structurel avec un nombre important de particules coalescées, même s'il est impossible de distinguer des agrégats isolés (la dispersion de la silice hydrophile dans le chloroforme doit probablement être plus difficile que pour le noir de carbone). La taille des particules semble également relativement proche puisque les particules de la silice VN2 présentent un diamètre autour de 20 nm et celles de la silice VN3 une taille légèrement inférieure, proche des 15-20 nm. La distribution des tailles de particules n'est pas vraiment monodisperse mais semble plutôt complexe. Nous n'avons pas poussé nos investigations plus loin dans cette direction, mais une étude d'analyse d'image pourrait être envisageable.

### II.2.3. Analyse thermogravimétrique

#### II.2.3.1. Silices VN2 et VN3

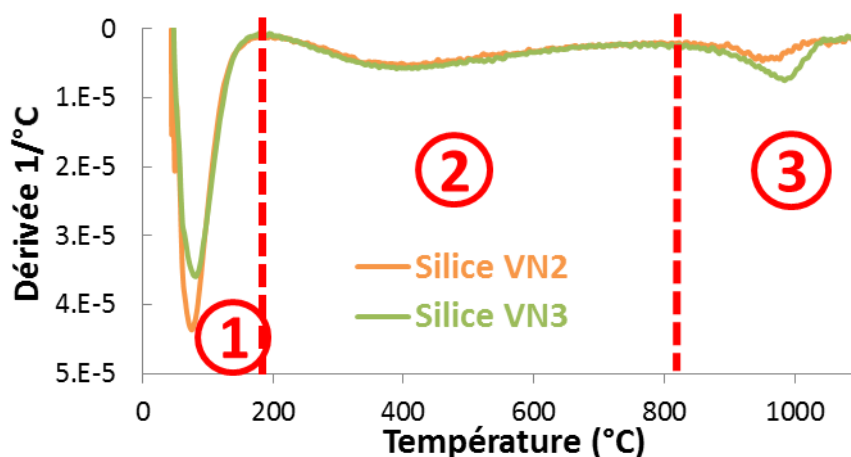
L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer la perte en eau des échantillons de silice, ce qui permet de déterminer la quantité d'eau physisorbée et de remonter à la teneur en groupements silanols.

Les courbes de perte de masse des échantillons de silice VN2 et VN3 sont présentées dans la figure 21.



**Figure 21:** Perte de masse normalisée (à 190 °C) en fonction de la température des échantillons de silice VN2 et VN3 en fonction de la température (Chauffage à 5 °C/min sous flux d'oxygène)

Les échantillons ont été soumis à un chauffage de 30 °C à 1100 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min sous un flux d'oxygène de 100 ml/min. Les courbes DTG qui correspondent à la dérivée de la masse mesurée par rapport à la température sont présentées dans la figure 22. Les courbes DTG mettent en évidence trois zones distinctes de pertes de masse. La première, qui apparaît entre la température ambiante et environ 190 °C pour les deux échantillons est caractéristique de la déshydratation de la silice, c'est-à-dire le départ de l'eau physisorbée. Au-delà de 190 °C, la déshydroxylation prend place, où deux groupements silanols voisins se condensent pour former un pont siloxane en libérant une molécule d'eau. D'après les courbes DTG, il semble que les deux pertes de masse soient bien distinctes. Nous assumons ainsi que les réactions de déshydratation et de déshydroxylation ne se superposent pas. Après environ 780-820 °C, un dernier pic de perte de masse peut être observé. Celui-ci peut également correspondre à la condensation des silanols. Cependant, ces derniers devenant de plus en plus isolés au fur et à mesure de la déshydroxylation, la condensation de deux groupements hydroxyles ne devient possible que si ceux-ci migrent par diffusion sur la surface [17]. Ceci est donc possible dans la gamme de température de 780-820 à 1100 °C.



**Figure 22: Courbe DTG des échantillons de silice VN2 et VN3 (Dérivée de la masse par rapport à la température).**

D'après cette analyse des courbes DTG, les thermogrammes d'ATG (figure 21) permettent de calculer et l'eau physisorbée et le taux des groupements hydroxyles. Pour cela, on émet l'hypothèse que l'eau est la seule substance à être dégagée lors du chauffage. La quantité d'eau physisorbée est donc calculée pour les deux silices à partir de la perte de masse entre 30 °C (départ de la rampe de température) et 180 °C. Il est à noter qu'une petite quantité d'eau peut déjà être dégagée lors de la stabilisation avant le démarrage du chauffage. La teneur en groupements hydroxyles est calculée à partir de l'ensemble de la perte de masse dans la gamme de température allant de 190 à 1100 °C selon l'équation suivante :

$$n_{\text{OH}}(\text{SiO}_2)[\text{OH}/\text{nm}^2] = 2 \times \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \times N_A}{100 \times M_{\text{H}_2\text{O}} \times a_s(\text{BET})} = 2 \times \frac{[\text{WL}(T_0) - \text{WL}(T_{\text{final}})] \times N_A}{100 \times M_{\text{H}_2\text{O}} \times a_s(\text{BET})}$$

**Équation 17**



Où  $WL(T_0) - WL(T_{final})$  est la perte de masse en poids dans la gamme de température  $T_0-T_{final}$  ( $T_0=190\text{ °C}$ ,  $T_{final}=1100\text{ °C}$ ),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau et  $a_s(BET)$  est la surface BET déterminé par l'adsorption d'azote à  $-196\text{ °C}$ . Les différents résultats sont regroupés dans le tableau 9.

On considère que les groupements hydroxyles de la porosité ont totalement été éliminés à  $1100\text{ °C}$ , ce qui signifie que le résidu de l'échantillon est un oxyde composé uniquement de ponts siloxanes.

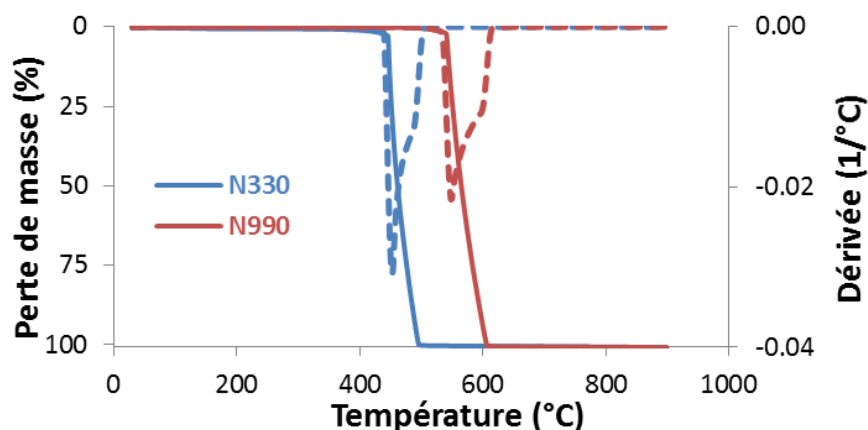
Echantillon	Eau physisorbée	Eau Physisorbée	WL( $T_0$ )	WL( $T_{final}$ )	$n_{OH}$	$n_{OH}$
	mg/g <sub>SiO2</sub>	H <sub>2</sub> O/nm <sup>2</sup>	% massique	% massique	mol/g <sub>SiO2</sub>	OH/nm <sup>2</sup>
Silice VN2	30,7	9	97	94	3,72E-03	19
Silice VN3	23,9	7	97	93	4,36E-03	15

**Tableau 9: Quantité d'eau physisorbée et teneur en groupements hydroxyles des silices VN2 et VN3 d'après les mesures d'ATG**

D'après le tableau 9, nous pouvons observer que la teneur en eau physisorbée est relativement importante, puisqu'elle est d'environ 9 molécules d'eau par nm<sup>2</sup> pour la silice VN2 et d'environ 7 molécules d'eau par nm<sup>2</sup> pour la silice VN3. Il est à noter que les échantillons des deux silices ont été prélevés directement dans les pots d'origine et n'ont subi ni traitement thermique ni traitement sous vide. Les pertes de masse entre  $190\text{ °C}$  et  $1100\text{ °C}$  montrent un taux molaire de groupements silanols par gramme d'échantillon équivalent pour les deux silices, autour de  $4.10^{-3}\text{ mol/g}_{SiO_2}$ . Cependant, le taux de silanols par unité de surface est bien supérieur dans le cas de la silice VN2. Dans les deux cas, les valeurs obtenues sont très élevées, respectivement 19 et 15 OH par nm<sup>2</sup> pour la silice VN2 et VN3. On est bien au-delà des  $4,6\pm0,5\text{ OH/nm}^2$  de la constante Kiselev-Zhuravlev [18]. Ceci montre que les silices de précipitation contiennent une quantité non négligeable de groupements -OH dans le volume de la silice et dans la porosité. On note que la silice VN2 en contient plus que la silice VN3.

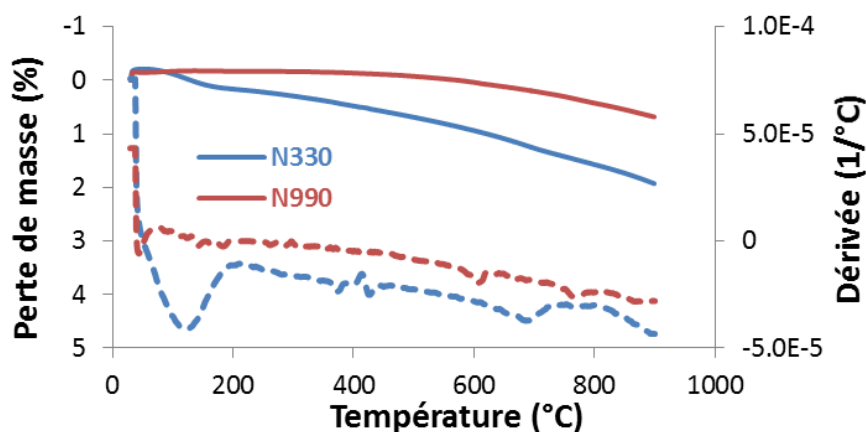
### II.2.3.2. Noirs de carbone N330 et N990

Les deux noirs de carbone (N330 et N990) ont également été caractérisés par analyse thermogravimétrique, la rampe de température choisie étant de  $30\text{ à }900\text{ °C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10\text{ °C/min}$ . La figure 23 présente la courbe ATG et DTG des deux échantillons de noirs de carbone sous flux d'oxygène ( $100\text{ ml/min}$ ) et la figure 24 présente les mêmes résultats mais sous flux d'azote ( $100\text{ ml/min}$ ).



**Figure 23: Courbes ATG (lignes continues) et DTG (lignes pointillées) des échantillons de noir de carbone N330 et N990 sous oxygène à 10 °C/min**

D'après ces deux figures, nous obtenons un comportement totalement différent selon l'atmosphère d'analyse. En effet, sous atmosphère d'oxygène, les deux noirs de carbone subissent une combustion qui n'est pas possible sous l'atmosphère inerte d'azote. La combustion a lieu dans une gamme de température relativement restreinte (environ 100 °C) comme en témoigne les courbes DTG. Lors de cette combustion, la totalité du carbone est brûlé puisque l'on obtient une perte de masse de 100 %. Nous pouvons noter qu'un décalage de la combustion existe en fonction de la température selon l'échantillon. En effet, le gros de la perte de masse pour le noir de carbone N330 commence à partir de 430 °C alors que pour le noir de carbone N990, la combustion commence à partir de 530 °C. Ceci pourrait s'expliquer par la taille des particules. Le noir de carbone N330, dont la taille des particules est plus petite, offrirait une plus grande surface de contact avec l'environnement oxygéné par rapport au noir de carbone N990, d'où sa combustion à température plus basse.



**Figure 24: Courbes ATG et DTG des noirs de carbone N330 et N990 sous azote à 10 °C/min**

Dans le cas du traitement thermique sous atmosphère inerte d'azote, la combustion des noirs de carbone n'est pas possible. Seuls les groupements oxygénés de surface peuvent être dégradés thermiquement. En conséquence, les thermogrammes obtenus donnent une perte de masse bien plus faible que sous atmosphère d'oxygène. Celle-ci diffère selon le noir de carbone. Pour le noir de carbone N990, l'échantillon commence à se dégrader

thermiquement à partir d'environ 400 °C. Cette dégradation est de très faible importance (moins de 1 % de perte de masse à 900 °C) et s'étale ensuite sur toute la gamme de température jusqu'à 900 °C, mais aucun pic bien défini n'apparaît sur la courbe DTG. Ce noir de carbone ne présenterait donc que très peu de fonctions oxygénées. Pour le noir de carbone N330, deux zones peuvent être définies d'après la courbe DTG. La première se situe entre la température ambiante et environ 200 °C (pic négatif de la courbe DTG). Celle-ci pourrait être attribuée à de l'eau physisorbée. Dans la deuxième zone, au-delà de 200 °C, les pertes de masses ne sont pas bien définies (courbe DTG sans pic distinct). Celles-ci peuvent correspondre à la dégradation des différentes fonctions oxygénées. La quantité finale dégradée à 900 °C est plus importante dans le cas de l'échantillon N330 (de l'ordre de 1,75 % entre 200 et 900 °C) par rapport à l'échantillon N990.

On peut noter sur les courbes de perte de masse des deux noirs de carbone l'existence d'une diminution brusque de la perte de masse, devenant même inférieure à zéro au démarrage de la montée en température. Parallèlement à cet événement, les courbes DTG présentent des valeurs supérieures à 0 et subissent une chute très rapide dans les dix premiers degrés de chauffage avant de passer à une valeur nulle à négative. Ce phénomène pourrait éventuellement être attribué aux effets Bouyancy causés par la densité du gaz qui diminue lorsque la température augmente [19,20].

#### II.2.4. Thermodésorption programmée couplée à la spectrométrie de masse

La thermodésorption programmée en température couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS ou *Thermoprogrammed Desorption – Mass Spectroscopy*) est une technique très sensible permettant une analyse qualitative et quantitative de la chimie de surface de divers matériaux, tels les carbones activés qui peuvent contenir des fonctions oxygénées dans des quantités loin d'être négligeables. Dans le cas des matériaux carbonés, diverses méthodes sont couramment utilisées pour l'identification des groupements oxygénés de surface, comme la titration de Boehm (précision pas toujours évidente), la spectroscopie infrarouge (technique semi-quantitative) ou encore l'XPS (technique d'analyse d'extrême surface, de l'ordre de la dizaine de nanomètres). La TPD-MS s'avère être avantageuse sur ces précédentes méthodes puisqu'elle est simultanément qualitative et quantitative, tout en étant de grande précision. Figueiredo *et al.* [21] ont notamment établi, à partir de la littérature, une liste des températures de désorption des gaz (CO et CO<sub>2</sub>) qui correspondent à la décomposition thermique des différentes fonctions oxygénées présentes à la surface des matériaux carbonés (acides carboxyliques, lactones, anhydrides, quinones, phénols...).

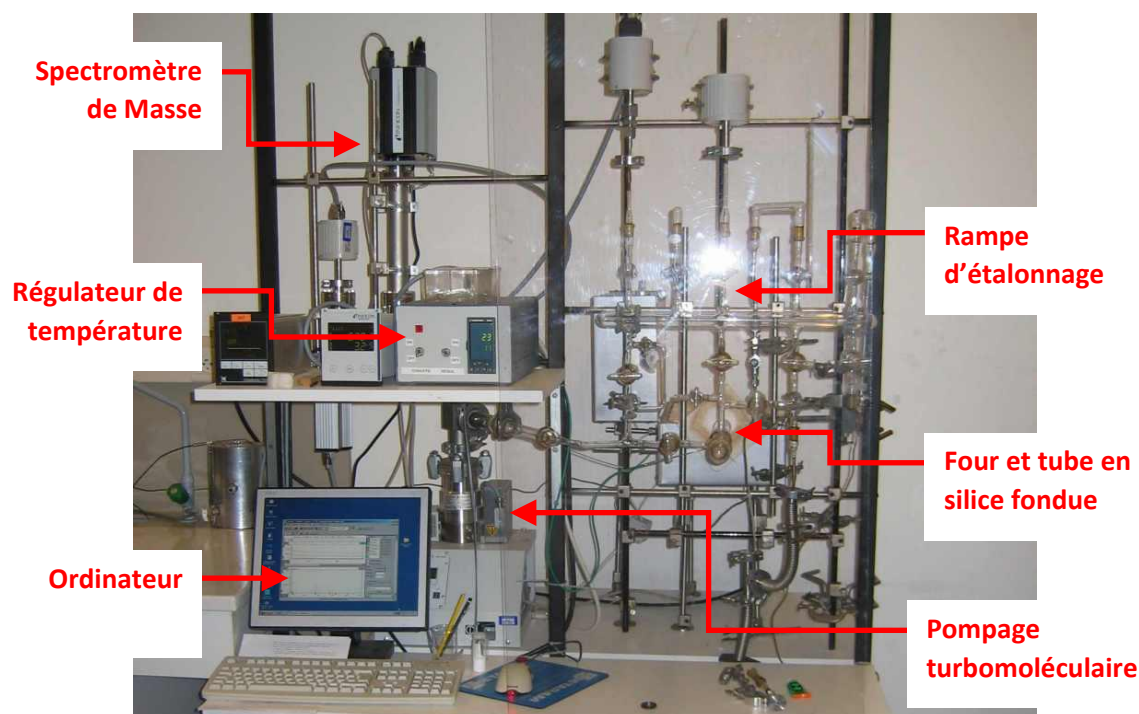
Outre la caractérisation des groupements oxygénés des noirs de carbone, la TPD-MS permet de quantifier les groupements silanols des silices. En effet, comme dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, le chauffage de la silice permet sa déshydratation (départ de l'eau physisorbée) et sa déshydroxylation (condensation des silanols avec formation de ponts siloxanes) [17,22].

Néanmoins, pour permettre une bonne quantification des différentes fonctions dans le cas des matériaux carbonés notamment, une grande précaution est nécessaire dans l'association des fonctions et des gaz désorbés issus de leur décomposition. En effet, bien que l'on puisse admettre qu'un type de fonction se décompose en un gaz précis, des recombinaisons et autres réactions secondaires sont tout à fait possibles. En outre, les températures de décomposition peuvent différer d'un matériau à l'autre en fonction de la porosité ou encore selon les paramètres expérimentaux comme la vitesse de chauffe.

La TPD-MS a notamment pu être utilisée dans ce travail de thèse pour caractériser la modification de surface de nos deux échantillons de silice par des silanes. En effet, lors de la montée en température, les groupements greffés se décomposent en divers gaz qui peuvent être identifiés et quantifiés par le spectromètre de masse. Cette étude est présentée dans un chapitre ultérieur. Les silices VN2 et VN3 non modifiées ont aussi pu être analysées par cette technique, ce qui a permis d'obtenir un thermogramme de la désorption de l'eau. Dans l'analyse thermogravimétrique, nous avons émis l'hypothèse que la totalité des pertes de masse est uniquement due au dégagement d'eau. La TPD-MS permet de déterminer la nature des gaz dégagés lors du chauffage sous vide de la silice et de quantifier chacun de ces gaz. Ainsi, la TPD-MS peut nous donner la quantité réelle d'eau dégagée lors du chauffage. La rampe de température utilisée est la même que pour les noirs de carbone, à savoir de la température ambiante à 950 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C par minute. Un palier à 950 °C est observé pendant 30 minutes. Outre la désorption d'eau, la TPD-MS met en évidence la décomposition de la silice sous forme d'autres gaz qui peuvent provenir d'impuretés ou de résidus de la synthèse. L'identification des gaz se fait à partir des spectres de masse enregistrés toutes les 30 secondes lors de la montée en température. Une fois tous les gaz identifiés d'après leurs pics  $m/z$  caractéristiques, la rampe est étalonnée à partir d'un échantillon pur de chaque gaz. Ceci permet alors pour chaque gaz de déterminer les rapports d'intensité des différents pics et d'identifier les contributions de chaque gaz pour un  $m/z$  donné. Les différentes fragmentations et leur intensité relative est déterminée pour chaque gaz. Cette étape est une tâche particulièrement délicate. Au final, la pression totale correspondant à chaque spectre de masse est calculée via un programme informatique développé au laboratoire. Cette pression totale calculée est ensuite comparée avec la pression totale mesurée par la jauge Bayard-Alpert.

#### **II.2.4.1. Dispositif expérimental et protocole d'analyse**

Le principe de la désorption programmée en température couplée à la spectrométrie de masse consiste à analyser, avec une grande sensibilité, les gaz issus de la décomposition thermique des fonctions de surfaces. Elle peut détecter des quantités de gaz de l'ordre de la  $\mu$ mole par gramme d'échantillon. Le spectromètre de masse permet de trier les ions moléculaires en fonction de leur rapport masse/charge par application d'un champ électrique et/ou magnétique. Ces ions sont issus d'une ionisation des molécules gazeuses (provenant de la décomposition thermique de l'échantillon) par choc électronique à proximité du filament avant leur injection dans le système discriminateur. Le spectromètre de masse utilisé dans cette étude est de type quadripolaire (Inficon Transceptor 2).



**Figure 25: Photo du dispositif de TPD-MS utilisé**

L'échantillon est placé dans une nacelle en quartz qui est mis à l'intérieur d'un tube de silice fondu transparent, lui-même en place à l'intérieur d'un four tubulaire. La température est mesurée par un thermocouple au niveau de la nacelle et est contrôlée par un programmeur. Le four permet le chauffage de l'échantillon jusqu'à 950 °C. Cette limite est imposée par le tube puisqu'à partir de 1000 °C, la silice fondue subie une cristallisation et se fragilise [23]. Un système de pompage (une pompe à palette et une pompe turbomoléculaire) permet de mettre le système sous un vide poussé de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr. Une jauge à ionisation (Bayard-Alpert) permet la mesure de la pression.

L'échantillon subit une rampe de température allant de la température ambiante à 950 °C à vitesse de chauffe constante, usuellement 10 °C par minute dans ce travail de thèse. Les groupes fonctionnels de surface sont décomposés thermiquement sous forme de gaz qui vont être analysés par le spectromètre de masse quadripolaire. L'acquisition des données est assurée par un ordinateur qui est couplé au spectromètre de masse, au programmeur de température et à la jauge Bayard-Alpert. Les données sont exploitées via un programme informatique développé au laboratoire.

Lors de la thermodésorption, les gaz sont pompés en continu et vont dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Un spectre est enregistré toutes les trente secondes. La pression partielle de chaque gaz peut être calculée en exploitant les intensités des différents pics  $m/z$  des spectres de masse et en connaissant la température  $T$  de la rampe d'analyse, ainsi que la vitesse de pompage des gaz. Ceci nécessite l'étalonnage de la rampe d'analyse avec des échantillons de gaz purs dans une gamme de pression allant de  $5 \cdot 10^{-6}$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  Torr. La pression partielle du gaz A est calculée selon l'équation 18, par application de la loi des gaz parfaits.

$$P_A(t) = \frac{n_A(t) \cdot R \cdot T}{Q_A}$$

Équation 18

Avec :

- $P_A(t)$  : pression partielle (Pa) du gaz A à l'instant t
- $n_A(t)$  : flux molaire (mol/s) du gaz A à l'instant t
- $R$  : constante des gaz parfaits (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)
- $T$  : température ambiante (K)
- $Q_A$  : vitesse de pompage (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) du gaz A

La quantité totale de gaz A présente entre l'instant t et t+dt est donnée par l'équation suivante :

$$N_A = \frac{Q_A}{R \cdot T} \cdot \int_t^{t+dt} (P_A(x) dx)$$

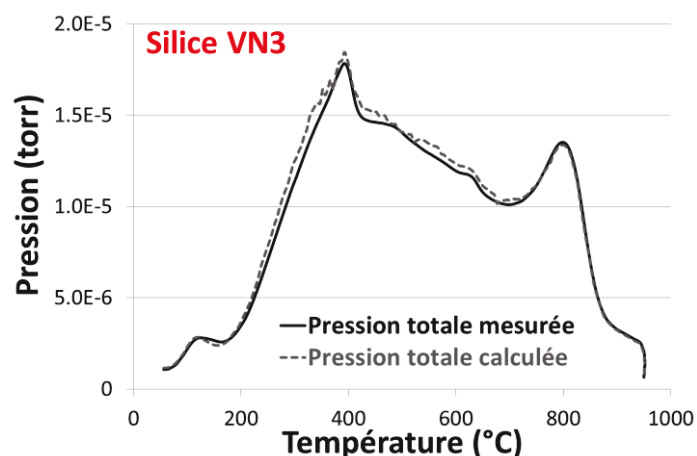
Équation 19

Il est à noter que la pression mesurée par la jauge à ionisation dépend de la nature du gaz. Afin de palier à ce problème, lors de l'étalonnage de chacun des gaz, de l'azote est injecté dans la rampe d'étalonnage afin de comparer la pression mesurée par la jauge à ionisation et la pression mesurée par un capteur capacitif de calibre 0,1 Torr. Ceci permet de calibrer la pression mesurée par la jauge Bayard-Alpert et d'attribuer un coefficient à chaque gaz en donnant ainsi une valeur de pression en équivalent azote. Ce coefficient est intégré dans la vitesse de pompage. Chaque gaz qui a été préalablement étalonné peut ainsi être quantitativement analysé.

La masse d'échantillon analysé est fonction de sa chimie de surface. Un matériau dont la chimie de surface est riche en groupes fonctionnels nécessite d'introduire une faible quantité dans le système, afin d'éviter de saturer le spectromètre de masse (pression totale à ne pas dépasser : 5.10<sup>-5</sup> Torr). A l'inverse, pour une bonne sensibilité, un matériau de faible surface spécifique et ayant peu de groupements de surface doit être mis en quantité suffisante, jusqu'à deux grammes. Dans le cas des silices pouvant contenir une quantité importante d'eau physisorbée, il peut être nécessaire de pomper sur l'échantillon une durée importante (1 à 2 heures) avant d'atteindre une pression suffisamment faible et donc avant de commencer la montée en température.

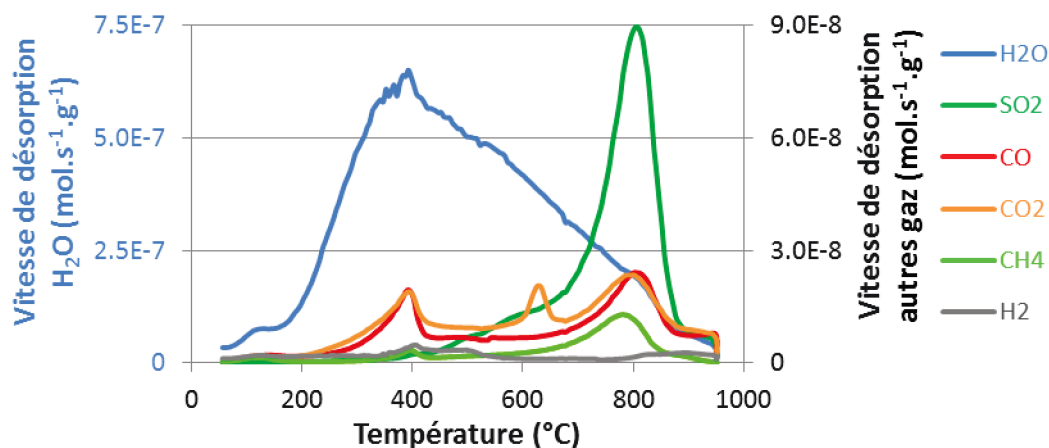
#### **II.2.4.2. Silices VN2 et VN3**

La figure 26 présente la comparaison entre la pression totale calculée et la pression mesurée dans le cas de la silice VN3. Nous pouvons voir sur cette figure que les deux pressions concordent relativement bien. Ceci est une confirmation de la bonne identification et quantification des gaz.



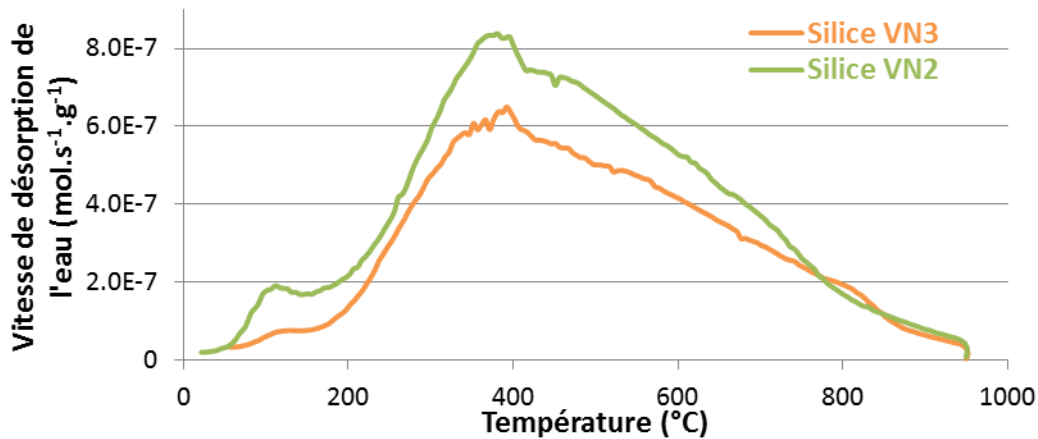
**Figure 26: TPD-MS, pression totale du système mesurée par la et calculée à partir des gaz détectés par spectrométrie de masse pour la silice VN3.**

Dans le cas des silices VN2 et VN3, les gaz principaux détectés par le spectromètre de masse sont, après l'eau, le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), et le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). Chacun de ces gaz a pu être identifié d'après leur(s) rapport(s)  $m/z$  caractéristique(s). Les rapports  $m/z$  principaux de l'ensemble des gaz identifiés et étalonnés dans le cadre des silices sont regroupés en annexe 4.1. Le thermogramme de la silice VN3 avec ces principaux gaz est présenté dans la figure 27 ; la vitesse de désorption en mole par seconde et par gramme d'échantillon est représentée en fonction de la température. Ce thermogramme nous confirme que l'eau est le gaz prépondérant dégagé au cours de la rampe de température.



**Figure 27: Thermogramme de la désorption des principaux gaz de la silice VN3 obtenu par TPD-MS**

L'intégration des pics relatifs à chaque gaz permet de connaître les quantités de ces gaz qui sont dégagées dans le domaine d'intégration (les limites inférieure et supérieure étant respectivement la température ambiante et 950 °C). Comme nous le verrons dans le chapitre concernant la modification de surface de la silice, d'autres gaz ont pu être identifiés sur les silices greffées. Ces gaz ont été pris en compte dans les calculs pour les silices non-modifiées, bien que leur quantité soit négligeable ici. Ceux-ci sont le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), le propylène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) et l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).



**Figure 28: Thermogramme de TPD-MS de la désorption d'eau sous vide en fonction de la température des échantillons de silice VN2 et VN3**

La figure 28 montre la vitesse de désorption de l'eau en fonction de la température pour les deux silices VN2 et VN3. Les deux courbes présentent une allure similaire. Le premier pic de faible intensité, entre 25 et 200 °C, est caractéristique de l'eau physisorbée. La température supérieure du pic, proche de 200 °C, indiquant la fin de la désorption d'eau physisorbée, est en accord avec l'analyse thermogravimétrique. Si l'on intègre la courbe entre 25 et 200 °C, sans faire de déconvolution, on obtient une surface inférieure à 5 % de la désorption totale en eau. Ce premier pic n'est cependant pas représentatif de l'intégralité de l'eau physisorbée de l'échantillon. En effet, avant l'étape de montée en température, l'échantillon subit un dégazage à température ambiante, afin que la pression du système soit suffisamment faible (inférieure à  $10^{-6}$  torr). Une grande partie de l'eau physisorbée est donc éliminée lors de cette étape. Au-delà de 200 °C, la vitesse de désorption croît rapidement jusqu'à atteindre un maximum vers 380-390 °C. Dinh *et al.* [24] ont montré la possibilité de faire un fit de la courbe à l'aide d'un programme informatique d'analyse de régression itérative des équations suivantes :

$$-\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\nu}{\beta} e^{-E_d/RT} \left[ 1 + (n-1) \frac{\nu}{\beta} \frac{RT^2}{E_d} e^{-E_d/RT} \right]^{n/(1-n)} \text{ pour } n \neq 1$$

$$-\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\nu}{\beta} \exp \left( -\frac{E_d}{RT} - \frac{\nu}{\beta} \frac{RT^2}{E_d} e^{-E_d/RT} \right) \text{ pour } n=1$$

**Équation 20**

$n$  est l'ordre de la réaction de désorption,  $\sigma$  est le ratio de la concentration de surface à l'instant  $t$  par rapport à la concentration de surface initiale (ratio sans dimension de 0 à 1),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) et  $T$  la température de désorption en Kelvin. Ceci permet d'estimer les valeurs du facteur préexponentiel  $\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ ) et de l'énergie d'activation de désorption  $E_d$  ( $\text{J/mol}$ ).

Dans le cas d'une silice précipitée, les auteurs décomposent la courbe de TPD en quatre composantes. La première correspond au pic de l'eau physisorbée évoqué précédemment, où la réaction de désorption est d'ordre 1. Les trois autres composantes forment le pic principal. Selon Dinh *et al.*, l'ordre de la réaction de la première de ces composantes est 1. Les composantes à plus haute température sont liées à l'eau



chimisorbée et sont donc d'ordre 2. Les composantes d'ordre 1 sont caractérisées par une énergie d'activation comprise entre 25 et 67 kJ/mol, et celles d'ordre 2 ont une énergie d'activation allant de 84 à 209 kJ/mol.

Le nombre de silanols de surface peut être déterminé à partir de la quantité d'eau considérée comme chimisorbée et dégagée lors de la montée en température. Par simplification, nous ne tenterons pas de déconvoluer la courbe de TPD, mais nous considérerons l'intégrale de la courbe de désorption d'eau comprise dans la gamme 190-950 °C. Nous avons sélectionné cette température limite de 190 °C en accord avec la conclusion de Zhuravlev [17] qui a montré sur différentes silices que la température de séparation entre les phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation était de  $190 \pm 10$  °C. Cette température est selon lui un seuil où l'énergie d'activation de la thermodésorption d'eau augmente brusquement ainsi que l'ordre de réaction qui passe de 1 à 2. En outre, cette température frontière de  $190 \pm 10$  °C reste vraie pour des échantillons variés de silice possédant des caractéristiques structurales différentes.

Le nombre de silanols se calcule selon l'équation suivante, en sachant qu'une molécule d'eau provient de deux groupements silanols de la silice :

$$n_{\text{OH}}(\text{Si-OH/nm}^2) = 2 \times \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \times N_A}{S_{\text{spé}} \times 10^{18}}$$

**Équation 21**

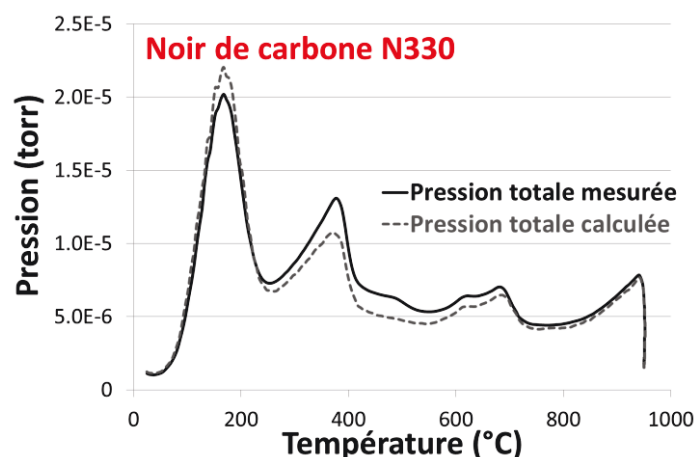
où  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  est le nombre de moles d'eau dégagée entre 190 et 950 °C par gramme de silice,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $S_{\text{spé}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) la surface spécifique de la silice déterminée par adsorption d'azote. Nous obtenons respectivement 22,3 et 11,3 Si-OH/ $\text{nm}^2$  pour la silice VN2 et la silice VN3. En comparant ces résultats avec ceux obtenus via l'analyse thermogravimétrique, nous pouvons observer que la TPD-MS donne également un taux très élevé de nombre de silanols par unité de surface, confirmant ainsi la présence d'une porosité contenant de l'eau liée. De plus, comme pour l'ATG, la silice VN2 contient beaucoup plus d'hydroxyles par unité de surface que la silice VN3. Cependant la TPD montre une différence plus élevée entre les deux silices puisqu'on atteint ici quasiment le double entre la silice VN2 et la silice VN3 (voir tableau 10).

	OH/ $\text{nm}^2$ (ATG)	OH/ $\text{nm}^2$ (TPD-MS)
<b>Silice VN2</b>	19	22,3
<b>Silice VN3</b>	14	11,3

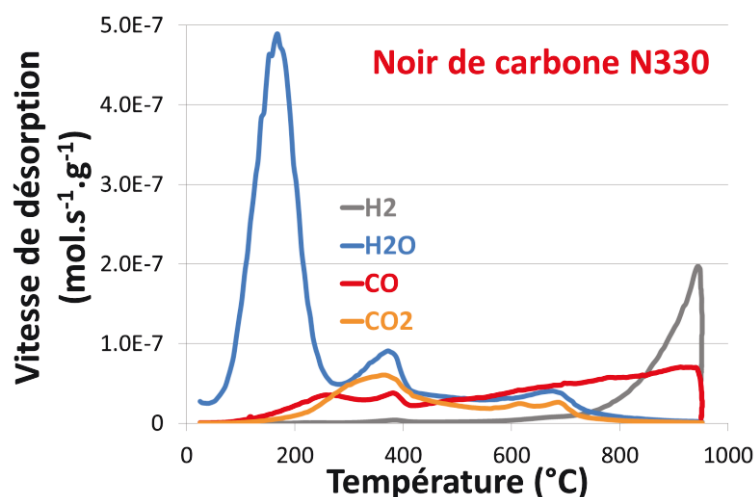
**Tableau 10 : Densité surfacique des hydroxyles sur les silices VN2 et VN3, selon les mesures d'ATG et de TPD-MS**

### II.2.4.3. Noirs de carbone N330 et N990

La figure 29 présente, pour le noir de carbone N330, la comparaison entre la courbe de pression mesurée et la courbe de pression calculée à partir des gaz détectés et étalonnés (pour le noir de carbone N990, voir en annexe 4.4.). Les gaz principaux détectés par le spectromètre de masse sont le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Le thermogramme de dégagement de ces quatre gaz est donné dans la figure 30 pour le noir de carbone N330 (voir en annexe 4.2.1. pour le noir de carbone N990).



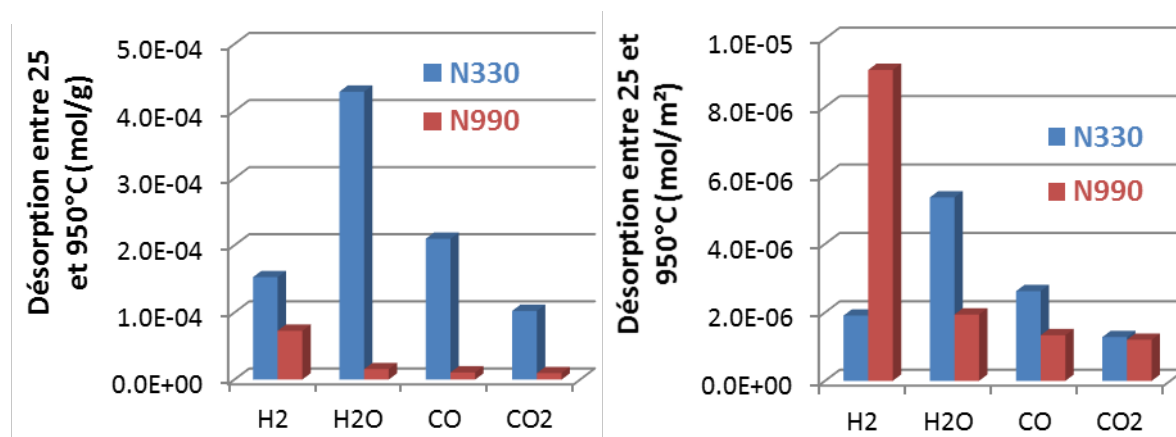
**Figure 29: TPD-MS du noir de carbone N330 - Courbe de pression mesurée par la jauge Bayard-Alpert et la courbe de pression calculée à partir des 4 gaz  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .**



**Figure 30: TPD-MS du noir de carbone N330 - Thermogramme de désorption du  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ .**

Concernant, le thermogramme de l'eau, celui-ci met en avant, pour le noir de carbone N330, un pic bien défini centré à environ 170 °C et se finissant vers 275 °C. Celui-ci confirme notre hypothèse suite à l'ATG d'une quantité d'eau physisorbée sur ce noir de carbone. Le pic d'eau à plus haute température (375 °C) peut éventuellement être attribué à la condensation de deux fonctions voisines d'acide carboxylique ou d'alcool pour former des esters. Il n'est pas facile d'attribuer le dégagement d'eau aux températures plus élevées. Il apparaît difficile au vu des thermogrammes du  $\text{CO}$  et du  $\text{CO}_2$  de définir la fonctionnalité de

surface des noirs de carbone. En effet, les courbes ne montrent pas de pics clairement définis. L'échantillon N990 présente un grand pic fin à 600 °C pour le CO<sub>2</sub> (voir annexe 4.2.1.). Zhang et Kyotani [25,26] ont observé un pic similaire à 600 °C lors de TPD sous flux d'azote d'un carbone contenant du calcium. Celui-ci pourrait être le résultat de la décomposition thermique de carbonate de calcium. En général, la désorption de CO à haute température (300 à 800 °C correspond aux fonctions oxygénées de haute stabilité thermique. La désorption de CO<sub>2</sub> au-delà de 300 °C est attribuable aux anhydrides et lactones. Dans notre cas, les pics ne se distinguant pas, nous ne ferons pas d'attribution poussée des différents dégagements. Les deux noirs de carbone présentent un pic de désorption d'hydrogène à haute température (900 °C). Celui-ci pourrait résulter en partie de la décomposition thermique de complexes de surface hydrogénés. Il pourrait aussi résulter de la réaction de gaz à l'eau à haute température ( $C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2$ ).



**Figure 31: Comparaison des quantités de gaz par TPD-MS entre les noirs de carbone N330 et N990. Les quantités sont exprimées en mol/g d'échantillon à gauche, et en mol/m² à droite.**

La figure 31 compare entre les deux noirs de carbone les quantités de gaz dégagées entre la température ambiante et 950 °C. A gauche, les quantités sont exprimées en fonction de la masse d'échantillon. A droite, les quantités ont été calculées par unité de surface d'après la surface spécifique déterminée par l'adsorption d'azote et la méthode BET. D'après cette figure, nous pouvons voir que les quantités de gaz par gramme d'échantillon sont largement supérieures pour le noir de carbone N330, spécialement en ce qui concerne l'eau, seul le dihydrogène n'est que deux fois plus important pour le N330. Si les quantités sont ramenées à la surface des échantillons, cette tendance est modifiée. En effet, les teneurs en H<sub>2</sub>O, en CO et CO<sub>2</sub> deviennent comparables ; la quantité d'eau sur le noir de carbone N990 représente le tiers de celle du noir N330, la quantité de CO la moitié et la quantité de CO<sub>2</sub> quasiment similaire. L'hydrogène devient par contre cinq fois supérieur. Ceci suggère que la désorption de la plupart des gaz est un phénomène lié aux activités des surfaces. Nous ne pousserons pas ici notre investigation plus loin.

## II.2.5. Spectroscopie RMN

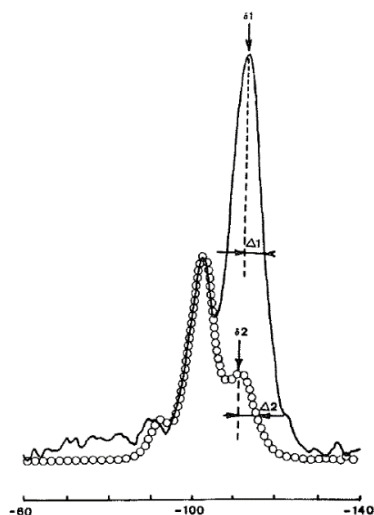
### II.2.5.1. Théorie

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des spins nucléaires des atomes considérés quand ces derniers sont soumis à un champ magnétique. Il est possible par cette technique de caractériser l'environnement local d'un noyau via la mesure du déplacement chimique  $\delta$  par rapport à une référence (TMS ou tétraméthylsilane,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  pour le  $^{29}\text{Si}$ , le  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}$ ). La résonance magnétique nucléaire à haute résolution dans les liquides a pris une place prépondérante dans la détermination de la structure et de la dynamique des molécules. Des progrès importants de cette technique ont permis son utilisation pour les solides, grâce notamment au développement des techniques de rotation à l'angle magique et de polarisation croisée.

Dans le cas de la RMN du liquide, les spectres obtenus possèdent des pics bien résolus, à différentes fréquences de résonance, suivant l'environnement chimique des noyaux. Ceci est possible grâce aux mouvements browniens, très rapides en solution, qui moyennent les interactions qui possèdent une dépendance spatiale (partie anisotrope).

Pour les solides, la rigidité de la structure ne permet plus que les interactions à dépendance spatiale soient moyennées, rendant ainsi les pics considérablement plus larges. En exemple, la largeur de la résonance RMN du  $^1\text{H}$  peut passer d'environ 0,1 Hz à environ 100 kHz entre un spectre d'eau liquide et un spectre d'un échantillon de glace [27]. On peut réduire cette difficulté en faisant tourner à grande vitesse (de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de Hz) les échantillons autour d'un axe, dont l'angle  $\theta$  par rapport à la direction du champ magnétique  $B_0$  est de  $54^\circ 44''$ . La rotation à cet angle dit magique (RAM ou MAS pour *Magic Angle Spinning*) [28,29], permet théoriquement d'annuler l'effet des interactions qui ont une dépendance spatiale en  $(3\cos^2\theta-1)$ ,  $\theta$  étant l'orientation de la molécule ou du vecteur internucléaire par rapport à  $B_0$  ( $B_0$  est le champ magnétique extérieur). Ceci est le cas pour les interactions dipolaires et pour l'anisotropie de déplacement chimique. Il apparaît nécessaire d'utiliser le découplage des protons (MAS-DEC) pendant l'acquisition du signal, dans le but de réduire l'élargissement induit par les interactions dipolaires ( $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ ). La technique MAS (avec ou sans découplage) présente l'avantage d'être quantitatif à partir des intégrations des pics. Néanmoins, la RMN en MAS-DEC peut être limitée en termes de sensibilité et de durée d'acquisition, principalement à cause de la faible abondance naturelle de l'isotope 29 du silicium (4,7 %) et aux temps de relaxation spin-réseau relativement longs (quelques dizaines de secondes). Typiquement, pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, il peut être nécessaire d'accumuler les spectres pendant 24 heures. De plus, ce problème de sensibilité peut être limitant dans le cas notamment de la caractérisation de la modification de la surface de la silice par des silanes, par suite de la faible concentration des espèces à étudier. On rappelle en effet que la RMN solide est une technique de volume et non de surface.

Pour pallier à ces limitations, la rotation à l'angle magique peut être couplée avec la séquence de polarisation croisée. Cette dernière exploite le couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ . La séquence consiste à faire un transfert d'une partie de l'aimantation des spins abondants ( $^1\text{H}$ ) vers les spins plus rares ( $^{29}\text{Si}$ ) via l'interaction dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  pendant un temps de contact  $t_c$  défini. L'efficacité du transfert décroît avec la distance entre les noyaux, le couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  étant inversement proportionnel au cube de la distance entre les noyaux. La technique CP-MAS améliore ainsi fortement la sensibilité des spectres (augmentation théorique du rapport signal sur bruit par un facteur 5 pour le  $^{29}\text{Si}$ ) et permet de réduire les durées d'acquisition. En effet, ce sont les protons qui gèrent la dynamique de polarisation et leur temps de relaxation est plus court, de l'ordre de quelques secondes. Malheureusement, la technique CPMAS n'est pas quantitative, notamment avec les atomes de silicium des ponts siloxanes ( $\text{Q}^4$ ) qui sont présents au cœur des particules de la silice. Ces siloxanes sont peu sensibles au couplage dipolaire  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  car ils sont éloignés des silanols de surface, ils ne participent donc que partiellement au transfert d'aimantation. Il est à noter que le déplacement chimique est lié aux distances et angles des liaisons entre atomes [10] comme démontré dans le cas des silicates cristallisés [30] et que la variation des positions des raies peut être attribuable à différents sites de la silice et permet de faire la distinction des sites tétraédriques de volume des cycles tendus en surface [31,32].



**Figure 32 : Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  d'une silice, en mode MAS (trait plein) et en mode CP/MAS (cercles) [10]**

L'allure typique d'un spectre RMN en mode CP-MAS du  $^{29}\text{Si}$  d'une silice amorphe (silice de précipitation dans ce cas) est présentée dans la figure 32 (cercles). Trois raies sont visibles, l'une vers -90 ppm, une autre vers -100 ppm et la dernière vers -110 ppm. Ces trois raies ont été respectivement attribuées aux silanols géminés, aux silanols simples et aux ponts siloxanes. Par contre, aucune distinction n'est possible entre les silanols libres ou isolés et les silanols vicinaux. Même s'ils ne portent pas de proton, les ponts siloxanes donnent un signal en polarisation croisée. Cependant, l'intensité du signal décroît très vite avec l'augmentation de la distance  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ , les atomes de silicium du cœur de la silice ne fournissent donc que peu de signal par rapport aux siloxanes proches des silanols de surface. Cette méthode ne permet donc pas d'avoir d'information quantitative. Si l'on compare les

spectres obtenus avec et sans polarisation croisée sur la même silice (l'intensité des signaux relatifs aux silanols sont égalisés pour faciliter la comparaison), on remarque que le signal correspondant aux ponts siloxanes est largement accentué dans le cas de l'absence de polarisation croisée. Ceci est normal du fait que toutes les espèces sont polarisées de la même manière, sans privilégier celles portant des hydroxyles. On observe aussi qu'en l'absence de polarisation croisée, le signal correspondant aux silanols géminés ( $Q^2$ ) est quasiment invisible. En étudiant ces spectres, il est donc impossible de quantifier le rapport du nombre de silanols géminés sur celui de silanols total. Par contre, le spectre MAS permet de mesurer le taux d'hydroxyles (libres + géminés) dans le matériau à partir des proportions relatives des différents types de silicium,  $I_{Q2}$ ,  $I_{Q3}$  et  $I_{Q4}$ . Le taux d'hydroxyles par  $nm^2$  est déterminé selon le paragraphe suivant.

Soit  $f_g$  le rapport du nombre de silanols géminés sur celui de silanols total (simples + géminés) et  $f_s$  la teneur totale en silanols (simples + géminés) dans le matériau.  $f_g$  se calcule à partir du spectre RMN en CP-MAS du  $^{29}Si$  et des intensités des contributions des espèces  $Q^2$  et  $Q^3$  selon la relation suivante :  $f_g = I_{Q2}/(I_{Q2}+I_{Q3})$ . Ceci est valable si la vitesse de polarisation croisée est identique entre un  $Q^2$  et un  $Q^3$ , ce qui n'est pas forcément évident mais qui peut se vérifier à partir d'une courbe de magnétisation des  $Q^2$  et  $Q^3$ .  $f_s$  est obtenu à partir du spectre RMN en MAS à partir des intensités des différentes contributions dues aux espèces  $Q^4$ ,  $Q^3$  et  $Q^2$  selon l'équation  $f_s = (I_{Q2}+I_{Q3})/(I_{Q2}+I_{Q3}+I_{Q4})$ . A partir de  $f_g$  et  $f_s$ , il est possible de déterminer les proportions relatives en silanols géminés  $SiO_3H_2$  ( $x$ ), simples  $SiO_{2.5}H$  ( $y$ ) et ponts siloxanes  $SiO_2$  ( $z$ ) dans l'échantillon par les relations suivantes :

$$x = f_g f_s, y = f_s(1-f_g), z = 1-f_s$$

**Équation 22**

En considérant  $x+y+z=1$ , la formule de la silice s'écrit  $SiO_{2+0.5y+x}H_{2x+y}$  et sa masse molaire vaut  $M_m=60+9(2x+y)$ .

Finalement on peut obtenir la densité moyenne en hydroxyles par  $nm^2$  de surface d'après la relation suivante :

$$\gamma_{OH}(OH/nm^2) = \frac{N_A(2x+y)}{S_{BET} \cdot M_m} * 10^{-18} = \frac{N_A(2x+y)}{S_{BET}(60+9(2x+y))} * 10^{-18}$$

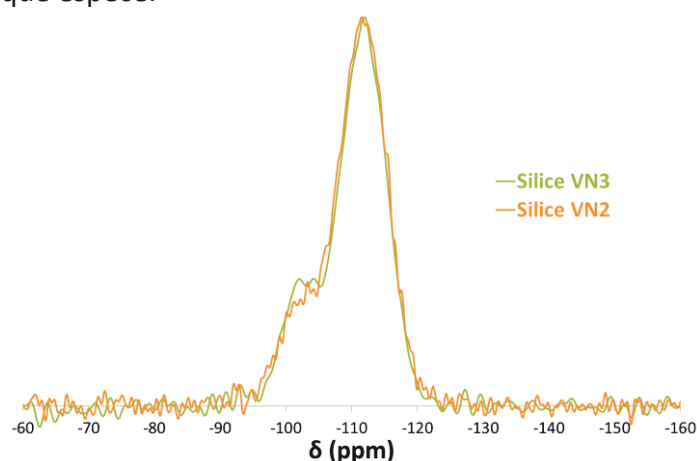
**Équation 23**

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $S_{BET}$  la surface spécifique de la silice en  $m^2/g$  et  $M_m$  la masse molaire de la silice.

Comme dans le cas des autres techniques comme l'analyse thermogravimétrique, la valeur du nombre de silanols tient compte des silanols internes et ne permet pas de savoir la quantité d'hydroxyles de surface susceptibles d'interagir avec l'environnement.

### II.2.5.2. Protocole expérimental et résultats

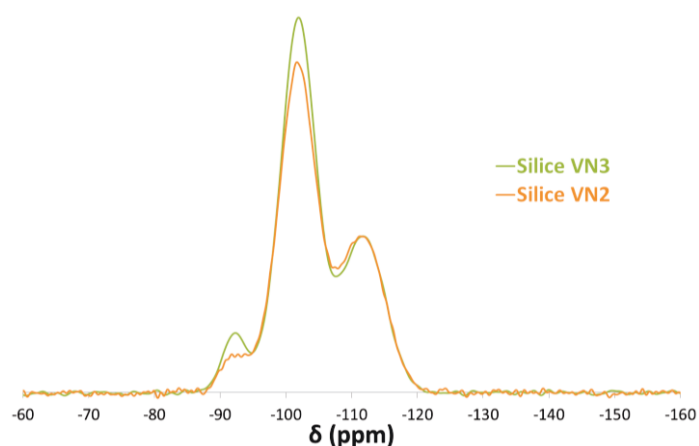
L'ensemble des expériences RMN ont été effectuées sur un spectromètre AVANCE II 300 MHz de Bruker, opérant à  $B_0 = 7,1$  T (fréquence de Larmor  $\nu_0(^{29}\text{Si}) = 59,62$  MHz) et équipé d'une sonde de 7mm. Les échantillons (dans un rotor) sont soumis à une vitesse de rotation de 5000 Hz. Les spectres MAS-DEC ont été acquis avec un angle d'impulsion de  $\pi/6$  d'une durée de  $2,1 \mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 80 s. Le nombre de spectres accumulés est de l'ordre de 1100 (24 h). Les spectres RMN en CP-MAS  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  ont été acquis avec un angle d'impulsion de  $\pi/2$  d'une durée de  $4,05 \mu\text{s}$ , un temps de contact de 8 ms, et un temps de recyclage  $d1=6$  s. Le temps de recyclage en CP-MAS a été défini par la séquence inversion-récupération pour calculer les  $T1(^1\text{H})$  avec  $d1=5 \times T1(^1\text{H})$ . Le nombre de spectres accumulés est d'environ 14000 (24 h) pour l'ensemble des échantillons. Les spectres RMN obtenus ont été traités par le logiciel TopSpin de Bruker (traitement de phasage et de ligne de base) et ont été déconvolués à l'aide du logiciel DMfit [33], dans le but de déterminer les proportions de chaque espèce.



**Figure 33: Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  en MAS + découplage**

La figure 33 présente les spectres simple MAS-DEC  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les échantillons de silice VN2 et VN3. Pour les deux matériaux, deux pics peuvent être observés. Le pic le plus important à -111 ppm est caractéristique des espèces siloxanes  $\text{Q}^4$ , où les atomes de silicium ne portent aucun silanol. Le second pic à -102 ppm correspond aux espèces  $\text{Q}^3$  c'est-à-dire les siliciums portant un groupement OH. Au vu de ces deux spectres, la mesure RMN en MAS-DEC ne permet pas, dans les conditions utilisées de temps de recyclage et de nombre de scans, d'observer et de quantifier sur les deux silices les atomes de silicium portant des silanols géminés (espèces  $\text{Q}^2$ ).

La figure 34 montre les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenus en CP-MAS sur les deux mêmes échantillons de silice. Cette fois-ci, nous pouvons observer la présence de trois contributions, toujours les espèces  $\text{Q}^4$  et  $\text{Q}^3$  respectivement à -111 et -102 ppm, mais aussi les espèces  $\text{Q}^2$  (silanols géminés) à -92 ppm.



**Figure 34: Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  en CP-MAS**

Comme il a été déjà dit, la méthode CP-MAS n'est pas quantitative du fait de la différence de sensibilité selon les espèces. Pour comparer les spectres CP-MAS, il est nécessaire de les normaliser afin que les pics à -111 ppm des espèces  $\text{Q}^4$  soient identiques. On peut en effet considérer que les espèces  $\text{Q}^4$ , qui sont les siliciums de cœur, sont majoritaires et qu'ils ne varient que très peu. Ils peuvent ainsi servir de référence.

	$\delta$ (ppm)	Silice VN2	Silice VN3
$I_{\text{Q}^4}$ (MAS+DEC) (%)	-111	81,17	80,16
$I_{\text{Q}^3}$ (MAS+DEC) (%)	-102	18,83	19,84
$I_{\text{Q}^2}$ (MAS+DEC) (%)	-92	0	0
$I_{\text{Q}^4}$ (CP/MAS) (%)	-111	35,26	31,87
$I_{\text{Q}^3}$ (CP/MAS) (%)	-102	58,94	60,83
$I_{\text{Q}^2}$ (CP/MAS) (%)	-92	5,8	7,3
$f_g$		0,090	0,107
$f_s$		0,188	0,198
$x=f_g \cdot f_s$		0,017	0,021
$y=f_s \cdot (1-f_g)$		0,171	0,177
$\gamma_{\text{OH}}$ (OH/nm $^2$ )		17,1	12,1

**Tableau 11: Résultats de la déconvolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  en MAS+DEC et CP/MAS des échantillons de silice VN2 et VN3**

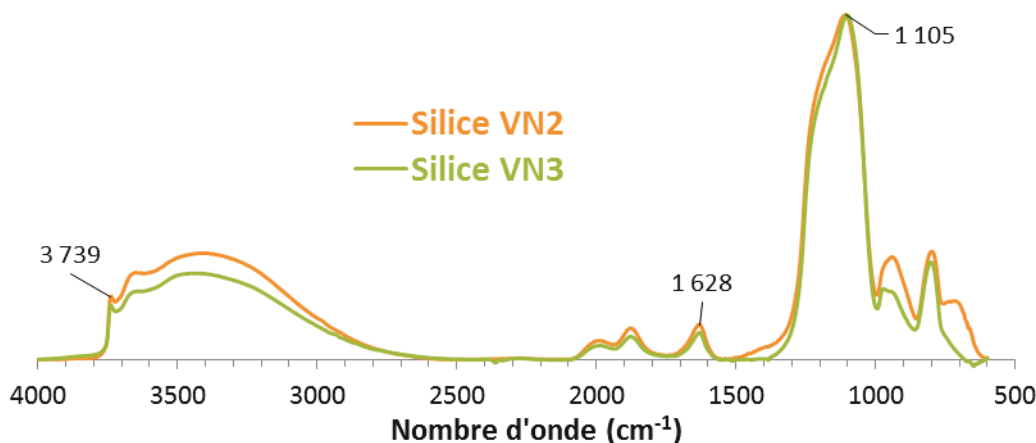
Le tableau 11 présente les résultats après déconvolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS-DEC et CP/MAS. Les intégrations des contributions des espèces  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  sont données et permettent de calculer la densité moyenne en hydroxyles par nm $^2$  de surface à partir du rapport  $f_g$  du nombre de silanols géminés sur celui de silanols total et la teneur totale en silanols  $f_s$ , selon les équations 22 et 23 présentées dans la section II.2.5.1.

Tout comme l'analyse thermogravimétrique et la thermodésorption programmée en température, les valeurs obtenues de densité d'hydroxyles sont très élevées, largement supérieures aux  $4,6 \pm 0,5$  OH/nm $^2$  de la constante Kiselev-Zhuravlev [18]. La RMN confirme la teneur plus importante en silanols dans le cas de la silice VN2 (17,1 OH/nm $^2$ ) que dans le cas de la silice VN3 (12,1 OH/nm $^2$ ).



## II.2.6. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse permet l'analyse des poudres sans passer par la préparation de pastilles de KBr. Nous avons, via cette technique d'analyse rapide à mettre en œuvre, analysé les deux silices VN2 et VN3.



**Figure 35: Spectres infrarouge (DRIFT) des échantillons de silice VN2 et VN3**

La figure 35 présente les spectres des échantillons de silice VN2 et VN3 obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFTS ou *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). Les échantillons étant trop absorbants, ils sont dispersés dans du KBr (matrice transparente à l'infrarouge), afin d'obtenir un mélange à 1 % en poids, avant d'être finement broyés dans un mortier. Les échantillons sont placés dans une coupelle qui est remplie à ras-bord. Afin d'éviter tout phénomène d'orientation, la poudre est tassée et égalisée en tapotant la coupelle à l'aide d'une spatule. Le faisceau infrarouge est dirigé vers cette coupelle contenant l'échantillon. La radiation infrarouge interagit avec les particules entraînant un phénomène de diffusion au cours du trajet du faisceau à travers l'échantillon. Un miroir collecte l'énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre. Un blanc est enregistré préalablement qui tient compte de la réflexion diffuse de la coupelle contenant la matrice transparente seule. La méthode de réflexion diffuse permet l'étude qualitative.

D'après la figure 35, on peut identifier les groupements fonctionnels suivant. Le grand pic à  $1100\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'élongation asymétrique des Si-O-Si. Le grand massif entre  $3000$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  correspond aux silanols. Il concerne aussi l'eau physisorbée. Les OH libres sont caractérisés par le pic fin à  $3739\text{ cm}^{-1}$ . A  $1630\text{ cm}^{-1}$ , un petit pic est attribuable à l'eau adsorbée. Les deux courbes ont été normalisées par rapport au pic maximum à  $1105\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux ponts siloxanes qui sont les espèces prépondérantes des silices, comme l'analyse RMN a pu nous le montrer avec un taux d'espèces  $Q^4$  supérieur à 80 %. Les autres bandes du spectre infrarouge peuvent donc être comparées. La comparaison montre que les différentes bandes sont semblables entre les deux silices avec néanmoins un massif moins intense au-delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$  pour la silice VN3 comparée à la silice VN2. Ceci est en accord avec les techniques précédentes (ATG, TPD-MS, RMN) qui nous ont donné un taux d'OH supérieur pour la silice VN2.

## II.2.7. Résumé

Les tableaux ci-dessous résument les données principales que nous avons obtenu pour les échantillons de noir de carbone N330 et N990 et de silice VN3 et VN2.

Echantillon	CTAB (m <sup>2</sup> /g)	Structure, DBP (ml/100g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	C <sub>BET</sub>	Diamètre sphère équivalent (nm)
Noir de carbone N330	91	102	79,8±0,2	147,1	37,5
Noir de carbone N990	8	38	8,76±0,03	99,6	375
Silice VN2	125	185	116,7±0,9	328,2	26
Silice VN3	165	176	177,1±1,3	259,2	17

**Tableau 12**

OH	Silice VN2	Silice VN3	Rapport VN2/VN3
ATG (OH/nm <sup>2</sup> )	19,2	14,8	1,3
TPD-MS (OH/nm <sup>2</sup> )	22,3	11,3	2,0
RMN (OH/nm <sup>2</sup> )	17,1	12,1	1,4
Moyenne (OH/nm <sup>2</sup> )	19,5	12,7	1,5

**Tableau 13 : Silices VN2 et VN3 : Taux surfacique de silanols obtenus via les différentes techniques**

## II.3. BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. J. Marshall, I. R. Jobe, T. Dee, C. Taylor, *Rubber Chemistry and Technology* **1990**, 63, 244–255.
- [2] D. Bruck, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1989**, 42, 107–110.
- [3] D. Bruck, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1989**, 42, 194–197.
- [4] A. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [5] R. Klingender, in *Handbook of Specialty Elastomers* (Ed.: R. Klingender), CRC Press, **2008**.
- [6] B. A. Buchholz, J. M. Zahn, M. Kenward, G. W. Slater, A. E. Barron, *Polymer* **2004**, 45, 1223–1234.
- [7] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Absorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier Science, **1998**.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [9] P. J. M. Carrott, K. S. W. Sing, J. H. Raistrick, *Colloids and Surfaces* **1986**, 21, 9–15.
- [10] A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J. P. Gallas, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Advances in Colloid and Interface Science* **1990**, 33, 91–330.
- [11] P. B. Sarawade, J.-K. Kim, A. Hilonga, D. V. Quang, H. T. Kim, *Applied Surface Science* **2011**, 258, 955–961.
- [12] Y. Kameya, K. Hanamura, *Carbon* **2012**, 50, 3503–3512.
- [13] K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda, Y. Nakada, M. Hakuman, H. Naono, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 351, 507–514.
- [14] D. Julve, J. Ramos, J. Pérez, M. Menéndez, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357, 1319–1327.
- [15] R. G. Holdich, *Fundamentals of Particle Technology*, Midland Information Technology And Publishing, **2002**.
- [16] J. L. Leblanc, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 627–687.
- [17] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1–38.
- [18] L. T. Zhuravlev, in *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, **2006**, pp. 261–266.
- [19] A. Bredin, A. V. Larcher, B. J. Mullins, *Tribology International* **2011**, 44, 1642–1650.
- [20] E. Jakab, M. Omastová, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, 74, 204–214.
- [21] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Carbon* **1999**, 37, 1379–1389.
- [22] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, B. A. Chuikov, V. V. Dudnik, Y. G. Ptushinskii, E. F. Voronin, E. M. Pakhlov, A. A. Chuiko, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1998**, 172, 161–179.

- [23] .A. Dufour, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1903**, 2, 498–507.
- [24] L. N. Dinh, M. Balooch, J. D. LeMay, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 230, 432–440.
- [25] Z. G. Zhang, T. Kyotani, A. Tomita, *Energy Fuels* **1989**, 3, 566–571.
- [26] Z. G. Zhang, T. Kyotani, A. Tomita, *Energy Fuels* **1988**, 2, 679–684.
- [27] J. Klinowski, *New Techniques in Solid-State NMR*, Springer, **2005**.
- [28] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1958**, 182, 1659–1659.
- [29] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 285–287.
- [30] J. V. Smith, C. S. Blackwell, *Nature* **1983**, 303, 223–225.
- [31] C. J. Brinker, R. J. Kirkpatrick, D. R. Tallant, B. C. Bunker, B. Montez, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 99, 418–428.
- [32] B. A. Morrow, I. D. Gay, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5569–5571.
- [33] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40, 70–76.

## II.4. SUMMARY OF THE SECOND CHAPTER: MATERIALS CHARACTERIZATION

The main materials used in this work are fillers and polymers:

- Eight grades of HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber, figure 1)
- Four different fillers, two carbon blacks (N330 and N990) and two precipitated silica (VN2 and VN3).

### II.1. HNBR

Microstructure was investigated by elemental analysis (EA) of nitrogen and carbon, <sup>1</sup>H NMR and FTIR spectroscopies:

- HNBR 1 to 5, constant ACN content, 33 wt% (figure 3) (tables 2 and 3)
- HNBR 5 to 8, increasing ACN content, 33 to 49 wt%. (figure 3) (tables 2 and 3)
- NMR and EA results are coherent and differ from FTIR ones (figure 6)
- -1,2 butadiene units decrease from HNBR 1 to HNBR 8 (table 3 and figure 4)
- All samples are fully hydrogenated ( $\geq 99.4$  mol%) (table 3).

Molecular weights, MW, were determined by GPC (figure 9 and table 4):

- Results with PS probes as reference are proportional to those of obtained by light scattering (proportionality around 0.9 for  $M_n$  and 0.6 for  $M_w$ )
- HNBR 8 (highest ACN content) goes out of this proportionality
- $I_p$  increases with MW
- MW increases for samples at constant ACN content, HNBR from 1 to 5, and remains constant for HNBR 4 and 6 to 8 with increasing ACN content (figure 10).

Thermal properties were measured by DSC and TGA:

- Glass transition temperature,  $T_g$ , is highly dependent on ACN content (figure 15)
- $T_g$  was found to be slightly dependent of the MW (HNBR 1 to 5), this was attributed to a slight increase of ACN content (meanwhile, 1,2 units fraction was also found to decrease) (figures 12 and 14)
- Enthalpy relaxation peak was detected after the glass transition for the series HNBR 1 to 5 only (figure 13).

## **II.2. FILLERS**

Geometrical characters of particles were investigated by:

- Nitrogen adsorption (BET) measurements for the surface area (table 8)
- Transmission electronic microscopy (TEM) (figure 20) for particles diameter

The thermal characters of fillers were investigated by DTG (differential thermogravimetric analysis), TPD-MS (thermo-programmed desorption coupled with mass spectroscopy):

- surface density of silanols were estimated to 19 OH/nm<sup>2</sup> for the VN2 and 15 OH/nm<sup>2</sup> for the VN3 silicas, according to the DTG results (figure 22 and table 9)
- TPD-MS allows to detects not only silanols groups from water (22.3 and 11.3/ nm<sup>2</sup> for respectively the VN2 and VN3 silicas, figure 28 and table 10), but also sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and monoxide (CO), and finally hydrogen (H<sub>2</sub>) (figure 27). Some other gases are also detected, but with very low amounts for raw silicas and will be presented in the chapter IV
- And for CB: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> (figure 31) (on the left, amounts are expressed per gram, and on the right, per m<sup>2</sup>)
- Surface chemistry of silica was investigated by <sup>29</sup>Si solid-state NMR (in MAS-DEC mode, figure 33 and in CP-MAS mode, figure 34) and FTIR (figure 35)
- According NMR (table 11), silanols were found to be equal to 17 and 12 OH/nm<sup>2</sup> for the VN2 and VN3 silicas

Finally, table 13 compares the silanols densities on the surfaces of the VN2 and VN3 silicas, obtained by NMR, TGA and TPD-MS.

# **CHAPITRE III – NOIR DE CARBONE ET SILICE,**

## **ETUDE COMPARATIVE DU**

### **COMPORTEMENT D'ADSORPTION**

#### **DU HNBR**

---

L'usage des élastomères sans le renforcement de certaines charges, telles que le noir de carbone et la silice ne serait tout simplement pas envisageable. Comme déjà explicité dans le chapitre bibliographique, le renforcement est généralement défini comme l'amélioration des propriétés d'usages: abrasion, déchirure, résistance à la rupture, rigidité ou dureté des composés vulcanisés de caoutchouc à travers l'incorporation de particules minérales finement divisées. Une relativement large variété de minéraux en poudre peut être associée aux élastomères, mais toutes ne présentent pas les capacités renforçantes comme les noirs de carbone et les silices actives et hautement structurées. Les capacités renforçantes des noirs de carbone ont été découvertes dès le début du 20<sup>ème</sup> siècle alors que le renforcement par la silice n'a été envisagé qu'à partir des années 1980, quand le bénéfice de son traitement de surface par les silanes a été reconnu. Cette technologie a permis l'apparition des pneus dit "verts", ayant une résistance au roulement inférieure [1].

La nécessité de recourir à la technologie des silanes vient du fait que contrairement au noir de carbone, qui interagit spontanément avec les élastomères, la silice n'interagit pas aussi facilement, à cause de la présence de groupement silanols à sa surface. Elle nécessite ainsi une modification de sa chimie de surface pour contrôler son énergie de surface et ses possibilités d'interactions avec la matrice élastomère. Il est à noter que lors de l'adjonction d'une charge renforçante dans une telle matrice, plusieurs paramètres influent sur le comportement final du matériau composite ; tout d'abord la nature de l'élastomère et sa réticulation (densité du réseau), l'effet hydrodynamique dû à la seule présence de particules dans un milieu "fluide", les interactions charge-élastomère, et finalement les interactions charge-charge. On admet depuis longtemps que par ses silanols de surface, les interactions charge-charge de la silice sont assez fortes, et que le caractère hydrophile des silanols rend les interactions silice-élastomère relativement faibles (du moins avec les polymères hydrocarbonés conventionnels). En opposition, les interactions charge-élastomère dans le cas du noir de carbone sont plus fortes et les interactions interagréats sont, relativement, plus faibles. Cette représentation a été construite indirectement sur la base des données expérimentales des énergies de surfaces des divers composants [2] ou des mesures rudimentaire de la quantité de polymère adsorbée après mélangeage avec une charge, ce qui est communément appelé le polymère lié.

Cependant, la preuve expérimentale quantifiant la différence entre les interactions "noir de carbone-élastomère" et les interactions "silice-élastomère" par des mesures directes n'a pas encore été fournie. C'est précisément le but de ce chapitre.

Dans ce chapitre, nous allons en effet essayer de comparer les interactions "élastomère-noir de carbone" et "élastomère-silice" en étudiant le comportement d'adsorption des HNBR sur ces deux charges, d'un point de vue massique, global, mais surtout énergétique, moléculaire. Afin de remplir cet objectif, nous allons utiliser deux outils, le premier étant la détermination du taux de polymère lié (mesure massique des interactions), le second étant la microcalorimétrie à écoulement (mesure énergétique des interactions).

Dans une première partie, nous présenterons le principe du polymère lié et les mesures effectuées sur nos échantillons. Dans la deuxième partie, nous nous focaliserons sur les mesures de microcalorimétrie à écoulement, en présentant tout d'abord son principe.

## **III.1. LE CAOUTCHOUC LIE**

### **III.1.1. Principe**

Quand un élastomère et une charge de renforcement sont mélangés, de fortes interactions se produisent de telle manière qu'un bon solvant du polymère peut extraire de ce mélange seulement une partie du caoutchouc, laissant un gel caoutchouc-charge fortement gonflé. Le caoutchouc ou polymère lié (BdR : Bound Rubber) est, par définition, la teneur en caoutchouc de ce gel [1].

Cet effet est connu depuis 1925 dans le cas de composés chargés en noir de carbone et à cause du parallélisme frappant entre la quantité de caoutchouc lié et les capacités de renforcement de la charge, il est souvent considéré comme l'un des principaux indices du renforcement et comme une mesure globale de l'activité de surface de la charge. Pour un élastomère donné, différents facteurs vont influencer la teneur en caoutchouc lié, la surface spécifique, la structure de la charge et son activité de surface, l'état du mélange et la maturation du stockage du composé élastomère. Vont également être importants la structure chimique et les caractéristiques macromoléculaires (masse moléculaire, polydispersité, branchement...) de l'élastomère et, bien entendue, la nature du solvant et les conditions expérimentales de l'extraction.



### III.1.2. Préparation des mélanges et mesure du caoutchouc lié

Deux types de mélanges ont été réalisés, massique et en solution. Nos mesures de polymère lié ont consistées à préparer dans une première étape des mélanges massiques HNBR-charge puis de les dissoudre dans un bon solvant dans une seconde étape afin d'extraire le caoutchouc non-lié. Le polymère définitivement accroché à la charge est mesuré par analyse thermogravimétrique.

#### III.1.2.1. Mélanges massiques

On prépare des séries de mélanges HNBR – charge avec six teneurs en charge différentes (0,5 / 1 / 2 / 10 / 20 / 40 phr). phr signifiant *parts per hundred rubber* ; dans le cas de 10 phr par exemple, pour 100 g de caoutchouc, on ajoute une quantité de 10 g de charge. Un seul HNBR est sélectionné dans cette partie, le HNBR 5 (seul échantillon disponible en quantité suffisante). Les quatre charges présentées dans le chapitre précédent sont utilisées, à savoir les noirs de carbone N330 et N990, et les silices VN2 et VN3.

##### III.1.2.1.a. Mise en œuvre des mélanges

Les mélanges sont préparés à l'aide d'un mélangeur interne de type Brabender, ayant un volume de 50 cm<sup>3</sup>. Le taux de remplissage se situe entre 80 et 90 % en volume, selon le taux de charge (la masse totale de l'élastomère et de la charge est fixée pour l'ensemble des mélanges à 50 g). Le mélangeur est d'abord préchauffé à une température fixée à 60 °C. La rotation est réglée à 15 rpm (rotations par minutes), puis le mélange est effectué selon le protocole suivant :

- Etape 1 (5 min) : ajout du HNBR en petit dés d'environ 1 cm<sup>3</sup>
- Etape 2 (2 à 5 min) : ajout progressif de la charge
- Etape 3 (25 min) : mélangeage à la température et vitesse de rotation fixées précédemment.

Afin d'améliorer la dispersion de la charge dans le HNBR, chaque échantillon subit plusieurs passages dans un malaxeur à rouleaux pendant 5 minutes (60 °C, 10 rpm avec un taux de cisaillement de 0,9 entre les deux rouleaux), ceci le lendemain de l'étape du mélangeur interne. Lors de chaque passage, l'échantillon est plié plusieurs fois sur lui-même.

Les mélanges (prédécoupés en petits dés homogènes d'environ 0,5 cm<sup>3</sup>) sont finalement mis en forme à l'aide d'une presse chauffante dans des moules en acier de dimensions 2x100x100 mm et enveloppés de film téflon. Différents paliers successifs sont respectés à 70 °C, avec une pression progressive à chaque palier, ceci afin d'éviter la formation de bulles d'air indésirables. Une fois que l'on a atteint le palier égal à 11 bars, la température

est augmentée jusqu'à 120 °C où un palier de 20 minutes est respecté. Finalement, une trempe est effectuée (refroidissement par circuit d'eau), puis les échantillons sont sortis à température ambiante sous forme de plaques bien homogènes en épaisseur.

#### III.1.2.1.b. Extraction du polymère non-lié

Après la mise en forme des composites, un échantillon de chaque mélange est prélevé. Celui-ci est placé dans un flacon de méthyléthylcétone (MEC), bon solvant du HNBR, en veillant à obtenir une concentration inférieure à 40 g/l, afin d'assurer la bonne dissolution du HNBR 5. Les flacons sont soumis à une agitation pendant une semaine avec un renouvellement du solvant après les deux premiers jours. La dernière étape consiste à centrifuger les solutions afin de récupérer la charge et d'éliminer le surnageant contenant le polymère extrait, puis d'effectuer deux étapes de lavage au MEC puis centrifugation. Dans le cas des mélanges initiaux les plus chargés (20 et 40 phr pour les silices VN2 et VN3, 10, 20 et 40 phr pour les noirs de carbone N330 et N990), un gel (masse macroscopique cohérente formée des particules de charge connectées par des chaînes polymère) est observé lors de la dissolution sous MEC. Les échantillons sont finalement séchés sous vide à 60 °C pendant 8 heures.

#### III.1.2.2. **Mélanges en solution**

Afin de faire un parallèle avec la méthode de calorimétrie à écoulement (que nous allons suivre par la suite), où le polymère voit la surface des différentes charges en milieu solvant, nous avons essayé de mesurer le polymère lié à partir de solutions de polymère-charge. Les mélanges en solution ne demandent que de faibles quantités de polymère, il nous est donc possible de mesurer le polymère lié pour l'ensemble de notre série de HNBR (HNBR 1 à 8). Les charges utilisées sont les mêmes que précédemment, à savoir les silices VN2 et VN3, et les noirs de carbone N330 et 990. Nous avons sélectionné le méthyléthylcétone (MEC) comme solvant puisqu'il est un bon solvant du HNBR et que nous l'avons déjà utilisé pour l'extraction des mélanges massiques. Nous avons travaillé à concentration fixe de charge (10 g/l) et à diverses concentrations de HNBR afin d'obtenir différents rapports "polymère/charge". Ces rapports sont compris entre 2 et 0,02 g/g, ce qui correspond à des mélanges polymère-charge avec des taux de charges massiques allant respectivement de 33,3 à 98 %. Par soucis d'homogénéisation entre les données des mélanges massiques et des mélanges en solution, et ce afin de faciliter la comparaison, nous allons exprimer à partir de ce point les teneurs en charge des mélanges (massiques ou en solution) en pourcentage massique. Il est à noter que les mesures ont été conduites à teneur en charge dans la solution constante et à des concentrations en polymère variables. Rappelons que la concentration critique  $c^*$  marque le passage d'un comportement "individuel" des chaînes polymères en solution, à un comportement interactif dans lequel les chaînes commencent à s'interpénétrer.  $c^* \approx N^a$  où  $N$  est le degré de polymérisation et  $a$  une constante estimée à 4/5 [3] N'ayant pas l'assurance que les concentrations de nos solutions dépassent ou non  $c^*$ , nous serons alors attentif à toute rupture de pente dans la dépendance taux d'adsorption-MW

(masse moléculaire) qui serait attribuable au passage de la concentration en polymère d'un régime  $<c^*$  à un régime  $>c^*$ .

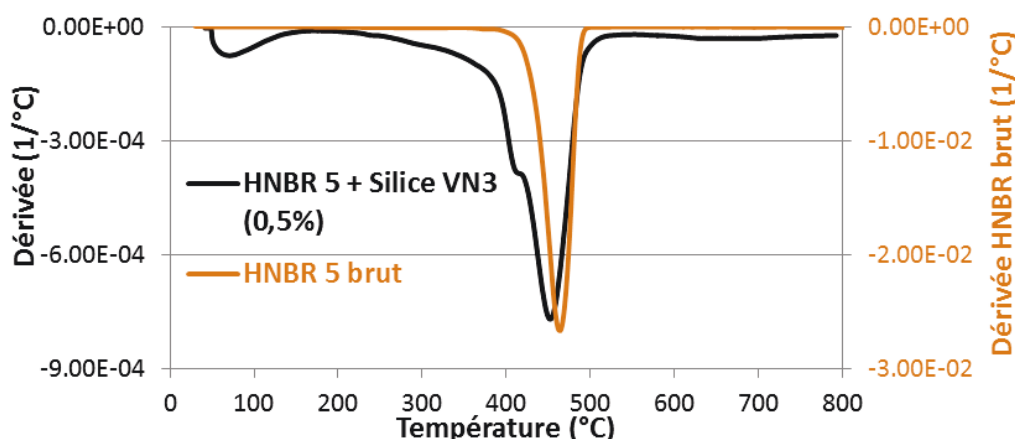
La méthodologie observée est la suivante :

- Préparation de diverses solutions de MEC à diverses concentrations de HNBR.
- Dispersion, dans un godet de centrifugation (contenance : 50 ml), pendant 5 minutes d'une quantité fixe de charge (0,3 g) dans 15 ml de MEC. La dispersion se fait à l'aide d'un ultraturax pendant 5 minutes à 6000 rpm.
- Ajout à la solution de charge de 15 ml de la solution de HNBR à la concentration adaptée, afin d'obtenir la concentration finale en HNBR désirée. Dispersion de la solution finale pendant 15 minutes à 8000 rpm à l'ultraturax. Le godet est finalement scellé puis placé dans un banc d'agitation.
- Les godets sont agités pendant 24 heures. Ils sont ensuite centrifugés. Le surnageant est éliminé. On effectue ensuite deux étapes de lavage au MEC des godets contenant la charge avec le HNBR éventuellement adsorbé. Chaque lavage est suivie d'une centrifugation afin d'éliminer le surnageant. Les résidus sont finalement séchés sous vide à 60 °C pendant 8 heures.

### **III.1.2.3. Estimation du taux de caoutchouc lié**

Les échantillons séchés issus des mélanges en solution ainsi que des mélanges massiques et extraient par la solution de MEC sont analysés par analyse thermogravimétrique (ATG) sous flux d'azote. Dans le chapitre précédent, nous avons pu observer que sous atmosphère inerte d'azote, la perte de masse entre 200 °C (fin de l'évacuation de l'eau physisorbée) et 800 °C, est inférieure à 3-4 % et est relativement étalée sur l'intervalle de température pour l'ensemble des charges (silices et noir de carbone). Par contre, pour le HNBR 5, la perte de masse est supérieure à 99,5 % et est étendue sur un intervalle de 150 °C centré vers 470 °C. Nous avons donc mesuré la perte de masse entre la température ambiante et 800 °C. Afin de déterminer la teneur en polymère lié (non extrait par le MEC), nous devons sélectionner une plage de température dans laquelle le HNBR est entièrement dégradé. 200 °C marque la limite supérieure de désorption de l'eau physisorbée et éventuellement du MEC encore présent après séchage. Sur l'ensemble des analyses thermogravimétrique, les courbes DTG (dérivée de la masse mesurée par rapport à la température) montrent une température maximale de dégradation inférieure à 510 °C, comme en témoigne les grands pics négatifs de la figure 1, qui présente à titre d'exemple les plages de température de dégradation d'un mélange HNBR 5- Silice VN3, ainsi que les épaulement par rapport au polymère brut comme on va analyser en détail ultérieurement. Par précaution, nous prendrons 700 °C comme température maximum. Dans le calcul du polymère lié, quelle que soit la charge et le

polymère, nous prendrons en compte la perte de masse des échantillons comprise entre 200 °C et 700 °C.



**Figure 1: Analyse thermogravimétrique sous azote de 30 à 800 °C à 10 °C/min. Exemple de courbe DTG pour un échantillon issu d'un mélange massique après extraction de HNBR 5-silice VN3 et comparé avec un échantillon de HNBR 5 brut**

Le taux de polymère lié se calcule à partir de la courbe ATG de chaque échantillon et de la courbe ATG de la charge brute correspondante, suivant la relation suivante :

$$TPL = \frac{(Perte\ de\ masse\ mélange - Perte\ de\ masse\ charge\ seule)}{1 - (perte\ de\ masse\ charge\ seule / 100)}$$
 exprimé en % de polymère par rapport au mélange final.

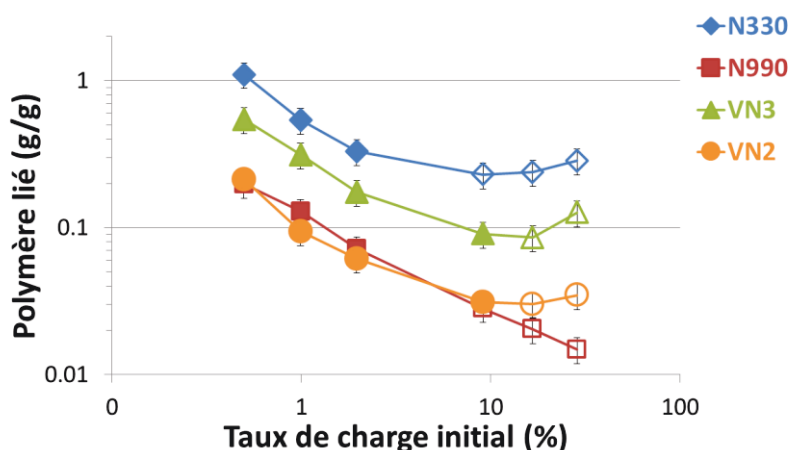
Le polymère lié peut également être exprimé en g/g de charge, selon la relation suivante :  $PL\ (g/g\ de\ charge) = \frac{TPL/100}{1 - TPL/100}$

### III.1.3. Résultats

#### III.1.3.1. Mélanges massiques

La figure 2 présente les taux de caoutchouc lié en fonction du taux de charge initial pour les mélanges massiques du HNBR 5 avec les quatre charges (noirs de carbone N330 et N990 et silices VN3 et VN2) (Le graphique est présenté en échelle logarithmique pour faciliter la lecture des différentes courbes). Trois remarques peuvent être considérées: nous remarquons, tout d'abord, que le taux de polymère lié mesuré dépend de la **nature** de la charge considérée. En effet, on peut classer les quatre charges selon l'ordre suivant (par taux décroissant de polymère lié) :

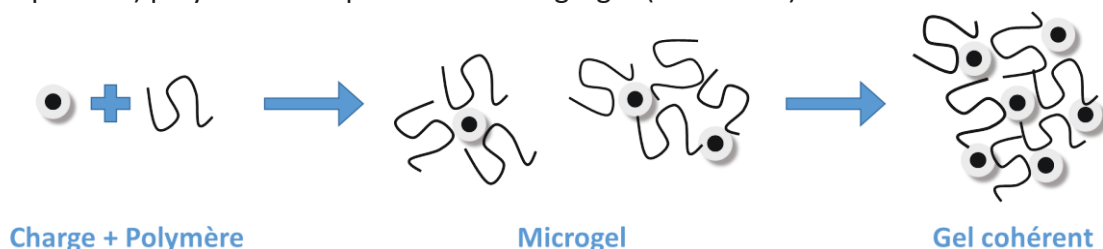
Noir de carbone N330 > Silice VN3 > Noir de carbone N990 ≈ Silice VN2



**Figure 2 : Taux de polymère lié déterminé par ATG pour les mélanges massiques à base de HNBR 5 chargés par les quatre différentes charges, en fonction du taux massique initial de charge. Les points vides représentent les échantillons donnant un gel cohérent.**

Lorsque l'on augmente le taux de charge, on note la présence de deux comportements pour l'ensemble des charges étudiées. En effet, la quantité de polymère lié **décroît** très fortement quand le taux de charge initial augmente entre 0,5 et 2 %. Ensuite, pour un taux de charge allant d'environ 9 à 29 %, la teneur en polymère non extractible se **stabilise** et semble même augmenter pour les deux silices et le noir de carbone N330.

Cette évolution (**décroissance**) de la teneur en polymère lié pourrait être expliquée par le rapprochement spatial des particules de charge lorsque leur concentration augmente, ce qui permettrait à une chaîne HNBR de s'adsorber sur plusieurs nanoparticules de charge. On aurait donc un phénomène de *partage* des macromolécules entre les particules de charge, dans un processus de formation de réseau, ce qui diminuerait le nombre de sites disponibles par particule pour l'adsorption de nouvelles macromolécules. Au-delà d'une certaine teneur en charge, la stabilisation du taux de polymère lié peut être expliquée par la formation d'un gel observé expérimentalement (points vides dans la figure) de nanoparticules dans une matrice continue de polymère lié (masse macroscopique cohérente formée des particules de charge connectées par des chaînes polymère), le phénomène de partage est alors maximalisé, comme schématisé dans la figure 3. Il est à noter que ce phénomène de partage devrait difficilement dépasser deux particules étant donnée la différence de taille de la chaîne (quelques nm) polymère et la particule voir l'agrégat (10-100nm).



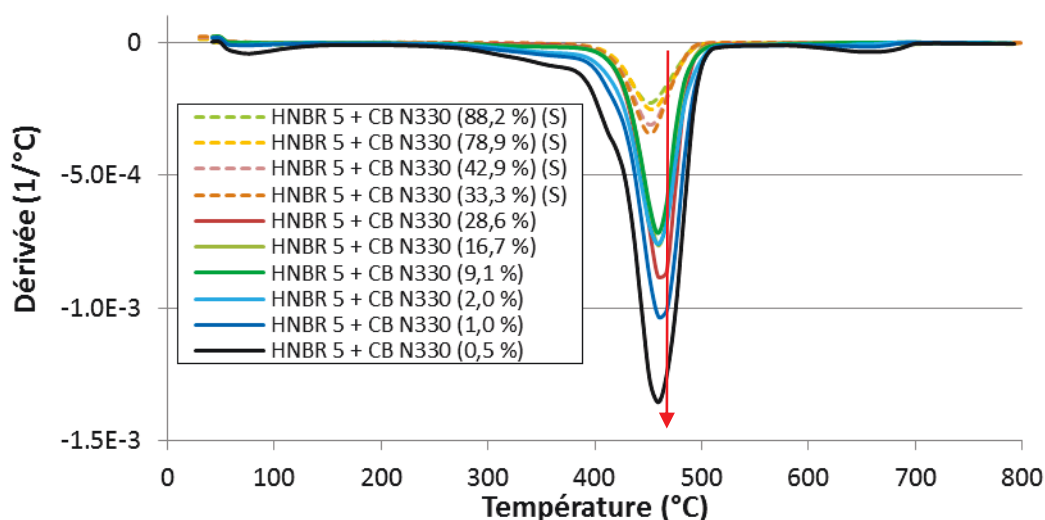
**Figure 3 : Présentation schématique de la formation progressive du gel**

Comme il a été signalé auparavant sur le graphe de la figure 2, l'extraction dans le MEC des mélanges massiques donne naissance à un gel cohérent entre le HNBR 5 et la silice VN3 ou VN2 à partir du même taux de 16,7 jusqu'à 28.6 % en charge et entre le HNBR 5 et les noirs de carbone N330 ou N990 à partir du même taux de 9,1 jusqu'à 28.6 % en charge. Pour les taux de charges inférieurs, aucun gel cohérent n'apparaît. Il est remarquable que nous n'ayons pas détecté la présence d'un palier de polymère lié, ce à quoi nous nous attendions à très faible teneur en charge. Nous faisons ici la distinction entre le phénomène de partage dans le processus de formation de *micro-gel* qui commence dès les plus faibles teneurs en charge et le phénomène d'apparition du *macro-gel* (macroscopique) cohérent.

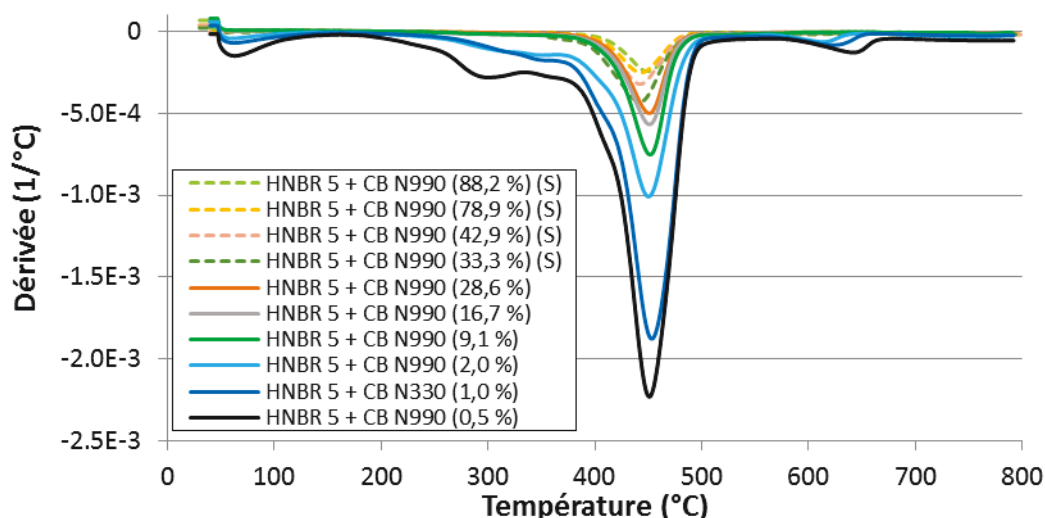
Nous retenons donc que le palier du polymère lié apparaît au même taux de charge dans chaque espèce de charge mais diffère selon l'espèce. Aussi, l'apparition du palier coïncide avec l'apparition du réseau tridimensionnel cohérent (à l'exception du N990). En effet, nous remarquons dans la figure 2 que le phénomène de remontée du taux de polymère lié en fonction du taux de charge initial n'est observé que sur les mélanges à fort teneur initial en charge et qui se rapprochent de la formation des gels-cohérents. Ce phénomène pourrait être lié alors à l'emprisonnement d'une fraction des chaînes polymère dans un réseau dense polymère-charge sans qu'elles soient liées à la surface de la charge. Dans ce cas l'efficacité de l'extraction dans nos conditions expérimentale serait insuffisante. Afin de contrôler la validité de cette hypothèse, il ne sert à rien d'augmenter le temps d'extraction, le temps de "reptation" de la chaîne dans un réseau dense tend vers l'infini [4] mais il pourrait être intéressant de mesurer le polymère lié à des taux de charge encore plus important (supérieur à 28,6 %), difficilement réalisables dans des mélanges massiques. Le seul moyen de parvenir à ces taux élevés est de faire les mélanges polymère-charge en milieu solvant. Nous allons donc procéder à ces mélanges selon la méthode présentée dans le paragraphe suivant.

Il est à noter que les échantillons "gel cohérents" présentent différents types de thermogramme de perte de masse en ATG après extraction, comme en témoigne les figures 4, 5, 6 et 7. En effet, pour les deux noirs de carbone, les courbes DTG des mélanges massiques les plus chargés (à 9,1 ; 16,7 et 28.6 % en charge) donnent un pic unique relativement fin centré vers 450-470 °C, température pratiquement identique à celle caractéristique du polymère brute.

Les mélanges les plus riches en polymère, et en polymère lié (à 1,96 ; 0,99 et 0,50 % en charge) donnent le même pic mais avec un épaulement, qui se confirme avec la diminution du taux de charge, à plus basse température (vers 420°C pour le N330 et jusqu'à 300°C pour le N990). Cette perte de masse comprise entre 200 et 400 °C ne pourrait pas provenir du dégagement d'un éventuel reste de solvant, mais bien de HNBR qui serait moins stable thermiquement que du HNBR brut. Le HNBR forme certainement une fine couche plus vulnérable thermiquement à cause d'une exposition à l'extérieur plus marquée. Plus le réseau tridimensionnel est formé, se rapprochant du gel-cohérent, plus grande est la fraction de polymère "interne" à l'abri d'une exposition agressive au milieu externe, et de ce fait, plus stable thermiquement, se comportant comme un polymère massique. La proportion "polymère-externe"/"polymère-interne" semble être "géométriquement" plus élevée dans le cas du N990.

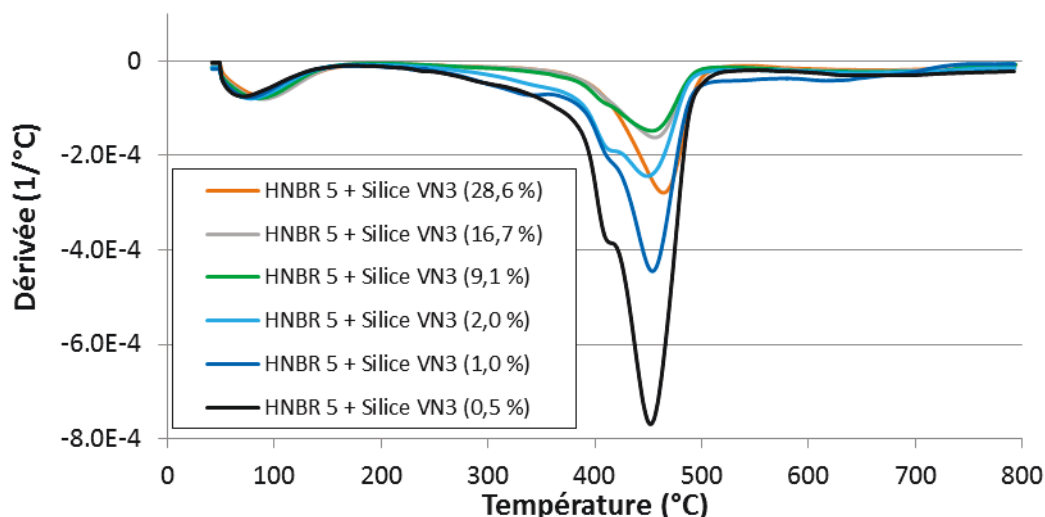


**Figure 4 : Analyse thermogravimétrique sous azote de 30 à 800 °C à 10 °C/min. Courbes DTG pour les mélanges massiques et en solution (S) du couple HNBR 5-noir de carbone N330**

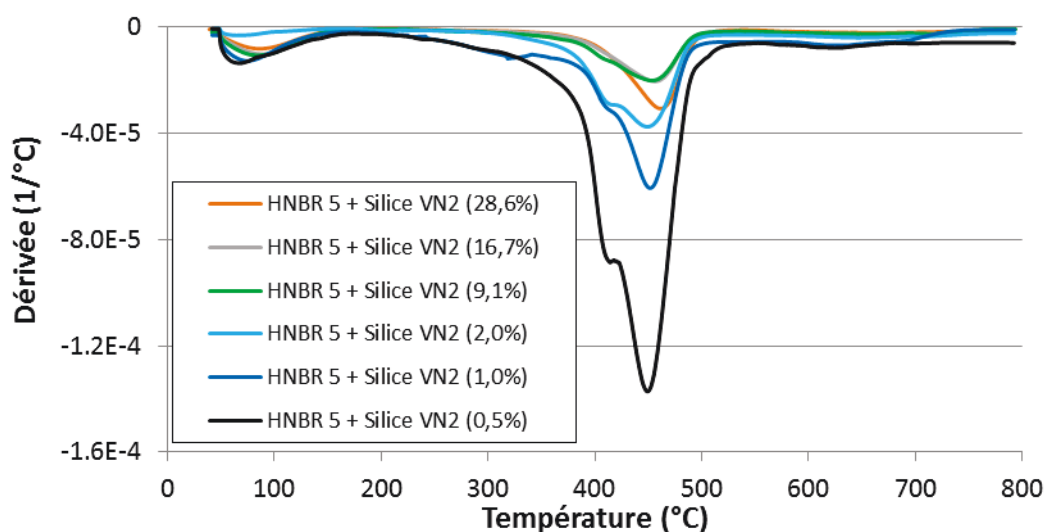


**Figure 5: Analyse thermogravimétrique sous azote de 30 à 800 °C à 10 °C/min. Courbes DTG pour les mélanges massiques et en solution (S) du couple HNBR 5-noir de carbone N990**

De même pour les deux silices, les échantillons les plus chargés (16,7 et 28,6 % en masse) présenteraient un pic unique centré vers 450 °C. Les quatre autres échantillons (0,5 %, 1,0 %, 2,0 % et 9,1 %) présenteraient tous un "épaulement" entre 200 et 400 °C (figures 6 et 7). Ici aussi, les mêmes causes semblent donner les mêmes effets.



**Figure 6: Analyse thermogravimétrique sous azote de 30 à 800 °C à 10 °C/min. Courbes DTG pour les mélanges massiques du couple HNBR 5-silice VN3.**

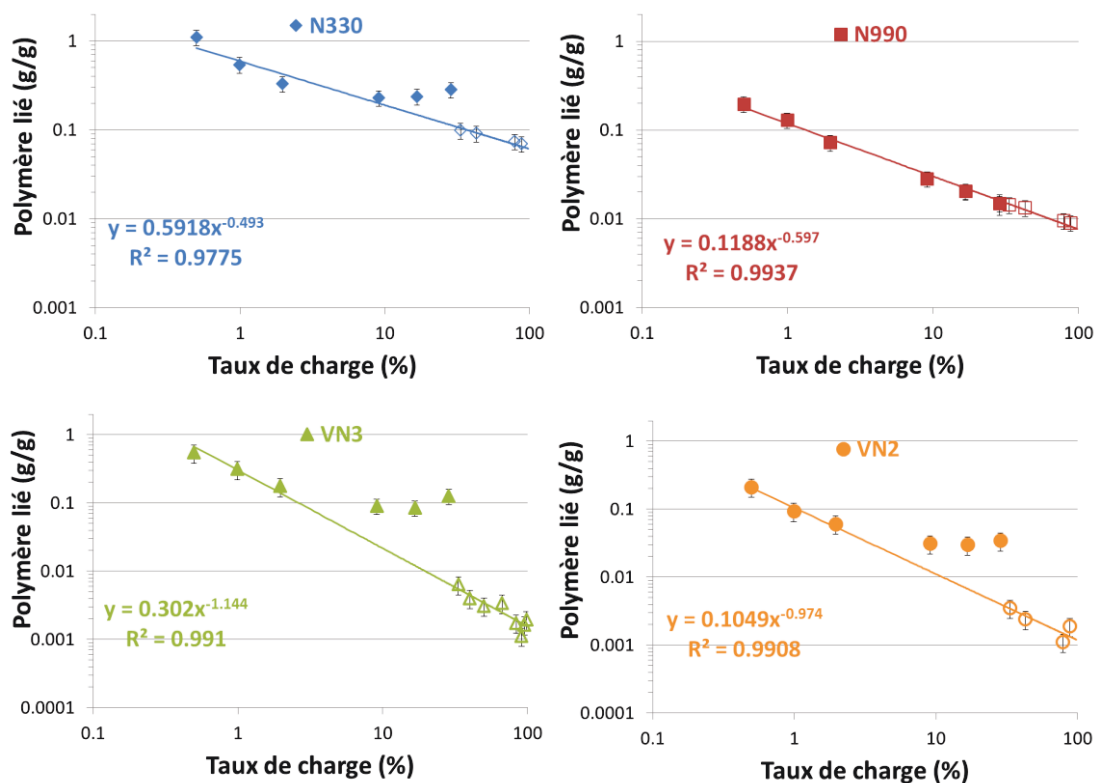


**Figure 7: Analyse thermogravimétrique sous azote de 30 à 800 °C à 10 °C/min. Courbes DTG pour les mélanges massiques et en solution (S) du couple HNBR 5-silice VN2**



### III.1.3.2. Mélanges en solution – Comparaison avec les mélanges massiques

Comme le montre la figure 8 les résultats des mesures du taux du polymère lié en solution peuvent être exposés tous d'abord en tant qu'extension des résultats des mélanges massiques avant d'examiner l'effet de la masse molaire.



**Figure 8: Polymère lié mesuré par ATG, en fonction du taux de charge massique initial, des mélanges de HNBR 5 chargés respectivement de gauche à droite par les noirs de carbone N330 et N990 (en haut) et par les silices VN3 et VN2 (en bas). Les points remplis correspondent aux mélanges massiques (voir figure 2) et les points vides correspondent aux mélanges en solution dans le MEC.**

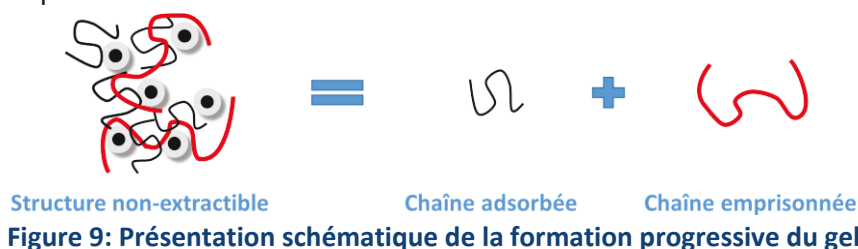
La figure 8 trace les taux de polymère lié des mélanges massiques du HNBR 5 (points pleins) (voir figure 2) avec les mélanges du même HNBR en solution dans le MEC (points vides) en fonction du taux de charge. Les différents graphes sont présentés avec les mêmes échelles en abscisse et en ordonnée dans un souci de comparaison.

On peut noter à première vue que pour le noir N990, les valeurs de HNBR non extractible sont remarquablement continues dans l'extrapolation des mélanges massiques (points pleins) et les mélanges en solution (points vides). Il apparaît clairement que cette tendance est aussi applicable pour les quatre charges, une continuité des résultats existe entre les deux méthodes de mélange. En effet, la figure 8 montre que pour l'ensemble des charges, les résultats peuvent être exprimés d'une façon satisfaisante par une loi de puissance. Le processus d'adsorption reste fondamentalement inchangé.

Ainsi, les trois remarques considérées dans le cas des mélanges massiques, à savoir l'effet de la nature de la charge, la décroissance du taux de polymère lié avec le taux de charge ainsi que le palier du polymère lié à haute teneur en charge, sont également à considérer dans cette vue d'ensemble.

A l'exception de la charge N990, les résultats pour les mélanges massiques aux taux de charge initiaux les plus importants (9,1 ; 16,7 et 28.6 %) dévient de plus en plus fortement de cette expression. L'apparence du palier déviant de la linéarité ressort comme une exception à la règle et peut être attribuable à une très lente extraction des chaînes libres prises dans des réseaux serrés.

Si la loi d'échelle unique (la décroissance du taux de polymère lié), pour les deux modes de formation du polymère lié (massique et en solution) traduit le fait que l'adsorption se réalise par un mécanisme de partage des chaînes polymère entre plus qu'une seule particule, ce mécanisme serait la principale force motrice dans la formation du polymère lié, indépendamment de la méthode et des conditions expérimentales (présence de solvant, cisaillement...). La déviation de ce comportement pour les mélanges massiques aux taux de charge initiaux les plus importants traduit, quant à elle, l'entrée en action du phénomène "d'emprisonnement" cité précédemment des chaînes non adsorbées (figure 9). Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, de trouver que les charges les plus renforçantes soient celles qui montrent le plus de déviation.



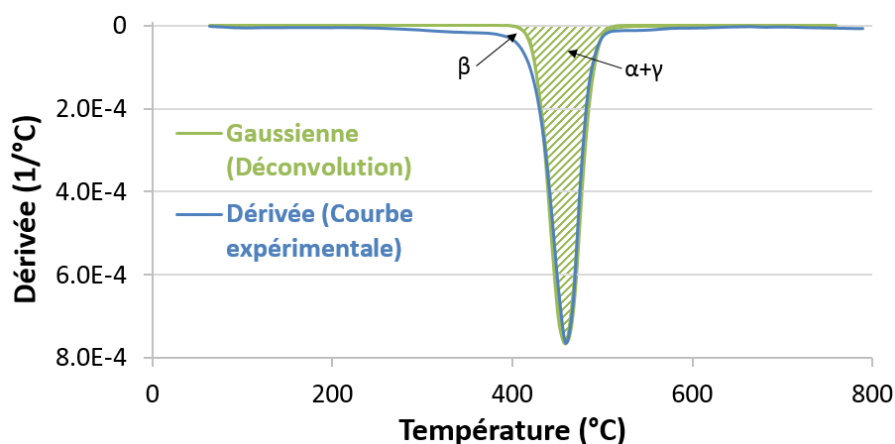
**Figure 9: Présentation schématique de la formation progressive du gel**

En effet le noir de carbone N990 diffère des trois autres charges, par une taille des particules plus importante et une structure très faible. Son habilité à former un réseau complexe est la plus faible. En effet, comme le montre les images de microscopie électronique en transmission (chapitre II.2.2), les particules ne sont quasiment pas coalescées, la structure est simple. Nous émettons donc l'hypothèse que les agglomérats du noir de carbone N990 se séparent facilement, même pour les taux de charge les plus importants pour les mélanges massiques. Par opposition, la structure plus importante des autres charges ne permettrait pas leur bonne dispersion au sein de la matrice HNBR lors des mélanges massiques pour les taux de charge les plus importants. Lorsque le mélange est effectué en solution, même à taux de charge le plus faible, seules les chaînes associées avec la surface sont incluses dans le polymère lié, les chaînes libres ont largement la possibilité de diffuser en dehors du gel lors de sa formation et le phénomène de partage de chaîne est de nouveau le seul acteur dans le processus d'adsorption. Cette représentation est soutenue par le fait que nous n'avons pas observé de formation de gel macroscopiquement cohérent après extraction des mélanges préparés en solution, et ceci pour l'ensemble des taux de charge testés.

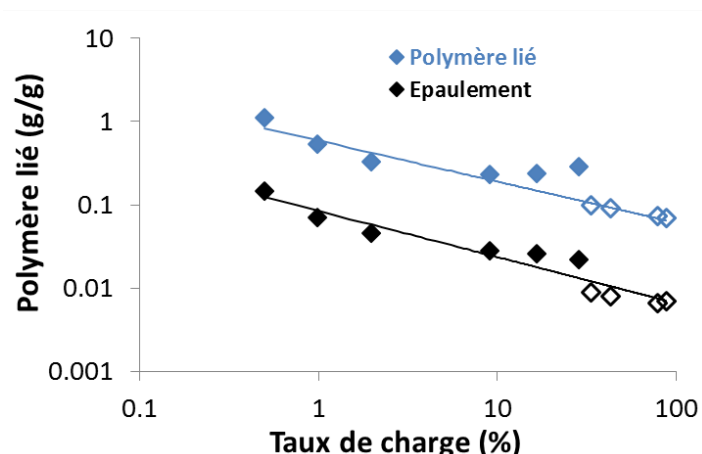
Il apparait donc que la fraction du polymère ainsi mesurée en tant que "polymère lié" n'est pas constituée d'une phase homogène unique, mais de trois états distincts:

- polymère lié " $\alpha$ ", se comportant thermiquement comme le polymère massique,
- polymère lié " $\beta$ ", plus vulnérable thermiquement que le polymère massique,
- polymère "non-lié" " $\gamma$ ", mais pratiquement "non-extractible".

Il serait bien de pouvoir déterminer si cette troisième fraction,  $\gamma$ , appartient à la famille du polymère lié "stable,  $\alpha$ " ou "vulnérable,  $\beta$ " thermiquement. Pour ce faire, nous avons effectué pour chaque thermogramme (figures 4, 5, 6 et 7) une déconvolution à l'aide du logiciel Origin ([www.originlab.com](http://www.originlab.com)), en imposant un pic gaussien centré sur le maximum de perte, vers 450-470 °C. La figure 10 présente un exemple de cette déconvolution. Nous considérons que l'aire de la courbe dérivée originale entre 200 et 550 °C correspond à la valeur mesurée du polymère lié discuté en figure 8, l'aire de la courbe gaussienne comprendrait donc la fraction du polymère  $\alpha$ , et la différence entre les deux aires correspondrait à la fraction  $\beta$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent donc être calculés numériquement et exprimés en g/g polymère sur charge comme présenté en figure 11 pour la fraction  $\beta$  obtenu avec N330 comparée avec PL globale en fonction du taux de charge.



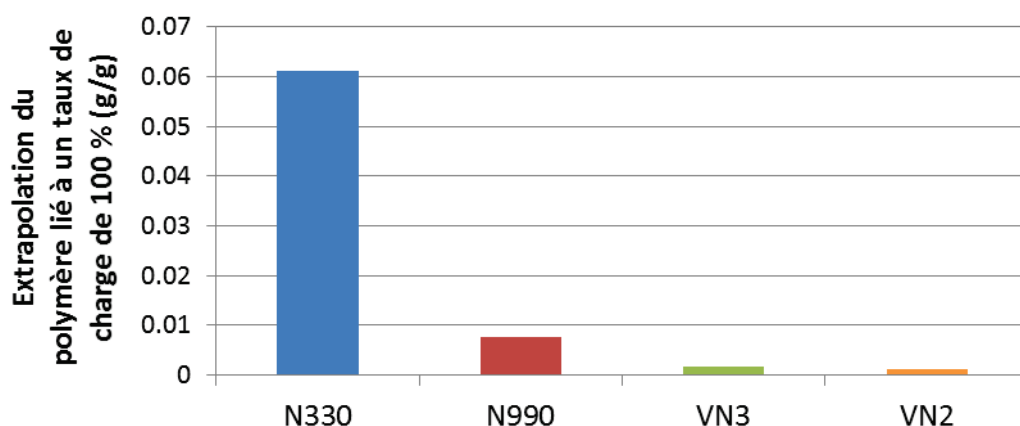
**Figure 10: DTG: Exemple de déconvolution de thermogramme en imposant un pic gaussien centré vers 450-470 °C.**



**Figure 11 : En bleu, polymère lié mesuré par ATG, en fonction du taux de charge massique initial, des mélanges de HNBR 5 chargés par le noir de carbone N330. Les points noirs correspondent au polymère-lié thermiquement moins stable de la zone  $\beta$  définie par l'épaulement de la figure 10. Les formes pleines correspondent aux mélanges massiques (voir figure 2) et les formes vides correspondent aux mélanges en solution dans le MEC**

Nous constatons que la fraction  $\beta$  décroît progressivement avec le taux de charge selon une loi de puissance, comme c'est le cas du polymère lié. L'éloignement de cette régularité, visible pour les trois taux les plus importants des mélanges massiques (formes pleines) ne peut expliquer, de par sa faible importance quantitative, la déviation visible pour le polymère lié des trois mêmes mélanges massiques. Il apparaît donc clairement que la fraction  $\gamma$  (que nous avons précédemment associée avec l'éloignement de la continuité des valeurs du polymère lié dans la figure 8) n'appartient pas à la fraction  $\beta$ . La fraction non-liée et non-extractible  $\gamma$  est donc incluse principalement dans la fraction du polymère lié la plus stable thermiquement,  $\alpha$ . Cette constatation n'est pas étonnante étant donné que pour qu'une chaîne soit non-extractible sans qu'elle soit attachée à la surface solide, elle devrait nécessairement être bien ancrée dans la fraction polymère la plus profonde du polymère lié. Comparons à présent les lois de puissance de chacune des charges. Le facteur de puissance varie selon la nature de la charge ; il est plus proche d'environ -0,5 pour les deux noirs de carbone, et de -1 pour les deux silices. Ceci signifie que l'adsorption de la chaîne polymère est beaucoup moins affectée par la réduction de la quantité du polymère dans le milieu sur les noirs que sur les silices pour lesquelles l'adsorption est pseudo linéaire avec la quantité du polymère dans le milieu. Un facteur de puissance égale à zéro aurait signifié l'indépendance de la quantité de polymère adsorbé et de sa concentration dans le milieu. L'affinité (ou la vitesse de désorption) serait telle que la surface de la charge serait en toute circonstance saturée en présence de polymère. Rappelons que nous nous sommes assuré que le milieu de la réaction soit toujours en excès de polymère, dans nos conditions expérimentales.

A partir de ces lois de puissance, il nous est possible de faire une extrapolation du polymère lié pour un taux de charge comparable (allant vers 100 %). Les résultats correspondant sont indiqués dans la figure 12.

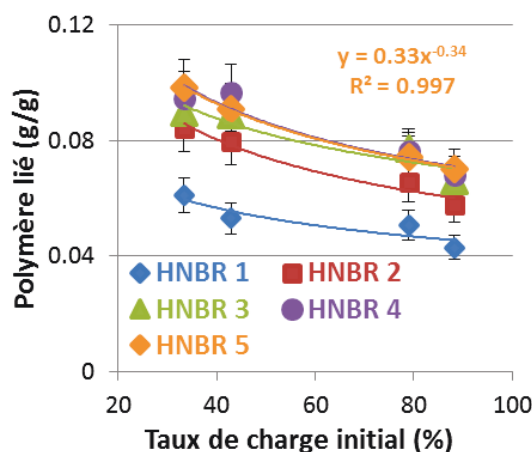


**Figure 12 : Extrapolation du polymère lié (g/g) à un taux massique de charge de 100 % à partir des lois de puissance**

Comme nous pouvons le constater dans ce graphe, la nature de la charge influence grandement le polymère lié. Le noir de carbone N330 présente le taux de polymère lié le plus important, avec un taux égal à 0,06 g/g. L'interaction entre le HNBR et ce noir semble être la plus forte parmi nos échantillons. Si l'on considère qu'une meilleure interaction charge-élastomère est souhaitable pour renforcer les performances de l'élastomère, le noir de carbone N330 représente donc le meilleur candidat. Ensuite, le noir de carbone N990 a un taux de polymère lié quasiment 8 fois inférieur à celui du noir précédent, mais étant donné que la surface spécifique du N990 est 10 fois inférieure à celle de N330, 9 et 80 m<sup>2</sup>/g respectivement, nous pouvons conclure que l'activité des deux surfaces est comparable. Enfin les deux silices ont les taux de caoutchouc lié les plus faibles (environ 40 fois inférieur au noir N330 pour la silice VN3 et 50 fois pour la silice VN2 (rapport de TPL (VN3/VN2)  $\approx$  1.3) pour des surfaces spécifiques de 177 et 117 m<sup>2</sup>/g respectivement (rapport des surfaces spécifiques (VN3/VN2)  $\approx$  1.5)). Le taux de polymère lié dépend donc de la surface spécifique et de la nature de charge.

Mais le renseignement le plus important de ces résultats réside dans le fait que le taux de polymère lié est géré par la même force motrice pour les deux charges et les deux modes de mélangeage; à savoir le taux de charge. L'état de sa dispersion dans la matrice polymère détermine la qualité et la quantité du polymère lié. Ce fait est une forte indication de la nature des interactions entre ce polymère et ces charges, qui seraient de faible portée, plutôt réversibles et de nature purement physique.

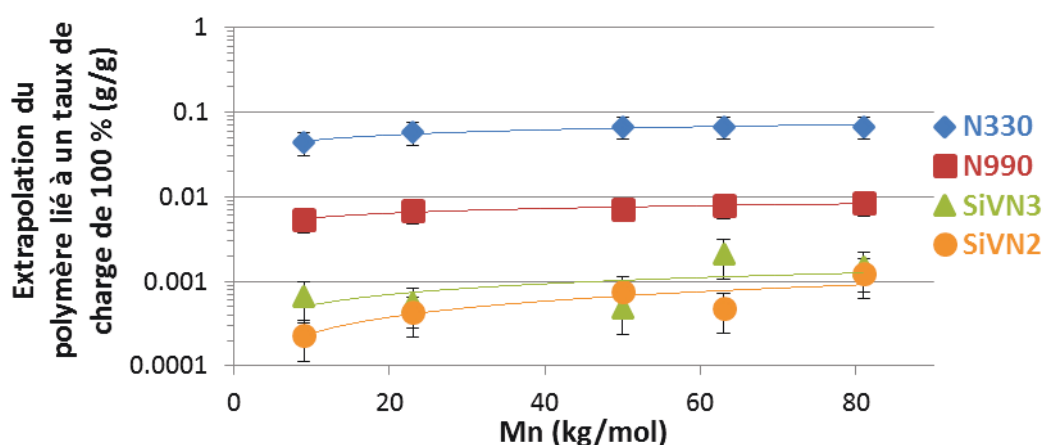
### III.1.3.3. Mélanges en solution – Influence de la masse molaire



**Figure 13: Evolution du taux de caoutchouc lié en fonction du taux massique de charge initial. Mélanges HNBR 1 à 5 - Noir de carbone N330 dans MEC.**

La figure 13 présente les taux de caoutchouc liés après mélange en solution pour le noir de carbone N330 à titre d'exemple et l'ensemble des échantillons de polymère de même teneur en acrylonitrile et de masse moléculaire différente (HNBR 1 à 5). Si l'on suit la tendance de la figure 8 (polymère lié en fonction du taux de charge), les points expérimentaux des mélanges en solution ont pu être exprimés relativement acceptablement (voir en annexe 3. pour l'ensemble des quatre charges) par une loi de puissance de type  $y = n \cdot x^\alpha$ . Nous avons noté que les valeurs de polymère lié sont très faibles pour les silices ce qui induit une plus grande disparité des résultats. Mais généralement, et comme précédemment pour le HNBR 5, le facteur d'échelle  $\alpha$  dépend de la nature de la charge. Il est systématiquement proche de -0,5 pour les deux noirs de carbone et de -1 pour les deux silices. Rappelons que la dépendance en  $x^{-1}$  entre le polymère lié et le taux de charge sur la silice traduit le peu d'affinité entre les deux éléments ou la grande facilité de désorption du polymère par rapport aux noirs de carbone. Cet effet ne peut qu'être lié à la présence du solvant et de son rôle dans le processus d'adsorption dans un système à trois composants, polymère, charge et solvant. Les mesures de polymère lié ne peuvent à elles seules valider cette hypothèse. Nous tenterons d'y répondre par des mesures directes de chaleurs d'adsorption.

Pour pouvoir discerner l'effet de la masse molaire en tant que telle sur le caoutchouc lié, nous pouvons comparer les valeurs du polymère lié à une teneur fixe en charge. Il est possible via les lois de puissance précédemment définies de calculer la valeur de polymère lié à n'importe quel teneur en charge. Prenons par exemple les résultats de l'extrapolation du taux de polymère lié pour un taux de charge initial rapprochant 100 % (condition comparable aux conditions de mesure énergétique que nous allons voir par la suite). Les résultats correspondants sont présentés dans la figure 14.



**Figure 14: Extrapolation du polymère lié (g/g) à un taux massique de charge de 100 % à partir des lois de puissance pour les HNBR 1-5 chargés avec les quatre différentes charges.**

Deux remarques peuvent être émises. Premièrement, chacune des charges présente un niveau de caoutchouc lié relativement différent. La hiérarchie décroissante est en parfait accord avec les résultats précédents de la figure 12 :

$$N330 > N990 \gg VN3 > VN2$$

Ainsi, les noirs de carbone (surtout le noir actif) permettent d'obtenir un taux relativement conséquent en comparaison des silices. Du point de vue de l'adsorption du HNBR, cela pourrait signifier

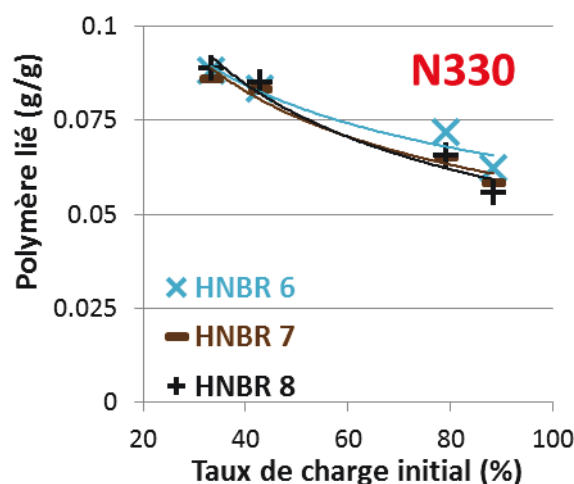
- soit que celui-ci s'adsorbe plus facilement sur le noir de carbone via une interaction plus forte,
- soit que la force du solvant MEC est plus grande pour rompre les interactions HNBR-silice que les liaisons HNBR-noir, ce qui implique que la nature de ces interactions est différente.

Des interrogations à laquelle nous essayerons de répondre au cours de ces travaux. Il convient de parler, pour le moment, en termes de "bilan d'adsorption" incluant les résultats des deux mécanismes. Notons aussi que les niveaux de taux de caoutchouc lié indiquent aussi que l'adsorption est favorisée quand la surface spécifique est plus importante.

La deuxième remarque concerne les différents HNBR ou l'effet de la masse molaire. Pour les deux noirs de carbone, le taux de polymère lié semble croître très modérément avec la masse moléculaire du HNBR. Le fait que les adsorptions de toutes les masses molaires soient exprimées par la même loi d'échelle avec d'une part, des  $\alpha$  comparables, signifie que ces masses suivent le même modèle d'adsorption et d'autre part, que  $\alpha$  soit faible signifie la relativement faible dépendance,  $BdR f(MW)$ , ce qui reflète la conformation extrêmement étalée de la chaîne polymère sur la surface. Pour les silices, les très faibles bilans d'adsorption rendent difficile la possibilité de donner une relation mathématique décrivant les points expérimentaux.

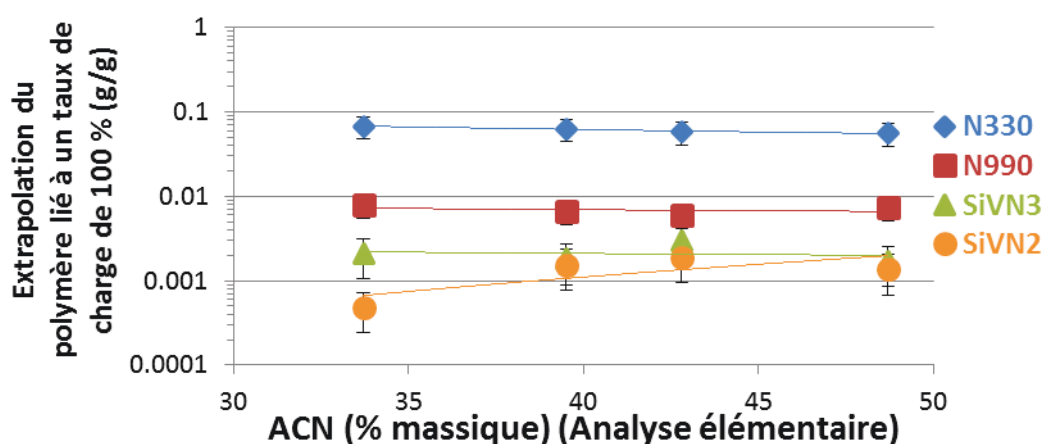
### III.1.3.4. Mélanges en solution – Influence de la teneur en acrylonitrile

La figure 15 présente le polymère lié en fonction du taux de charge pour les mélanges en solution avec le noir de carbone N330 à titre d'exemple (les autres charges sont présentées en annexe 3.) et les HNBR présentant des masses moléculaires similaires et des teneurs en acrylonitrile différents (HNBR 4 et HNBR 6 à 8).



**Figure 15: Evolution du taux de caoutchouc lié en fonction du taux massique de charge initial. Mélanges HNBR 4 et 6 à 8 - Noir de carbone N330 dans MEC**

A nouveau, nous pouvons observer que le polymère lié suit une loi de puissance en fonction du taux de charge initial. Comme pour les échantillons HNBR 1 à 5, le facteur d'échelle est égal à environ -0,5 pour les noirs de carbone et est plus proche de -1 pour les deux silices. Il semble difficile de distinguer les comportements des différents polymères selon leurs teneurs en acrylonitrile à partir de ces graphes. Pour essayer de faire la distinction, nous pouvons également procéder à l'extrapolation des taux de polymère lié pour un taux de charge initial rapprochant de 100 %, à partir des lois de puissance. La figure 16 présente les résultats correspondants, en fonction du taux d'acrylonitrile.



**Figure 16: Extrapolation du polymère lié (g/g) à un taux massique de charge de 100 % à partir des lois de puissance pour les HNBR 4, 6, 7 et 8 chargés avec les quatre différentes charges en fonction du taux d'ACN**



Comme pour les échantillons HNBR 1 à 5, l'ordre entre les différentes charges reste le même pour le taux de caoutchouc lié, à savoir, le noir de carbone N330 en tête, puis le noir N990, et enfin les deux silices VN3 puis VN2. La teneur en ACN ne semble pas affecter l'adsorption, et donc l'affinité du polymère pour la charge, et ce pour les deux types de charge. Ces résultats sont en contradiction avec les prédictions qui stipulent l'augmentation de l'affinité, au moins pour les silices, avec l'augmentation de la teneur en groupements polaires du polymère [5,6] . A ce stade, nous ne pouvons pas savoir si ce comportement est dû aux conditions expérimentales que nous avons adoptées.

Maintenant qu'une étude classique (polymère lié) a été menée pour essayer de différencier d'un point de vue quantitatif l'adsorption du HNBR sur les noirs de carbone et les silices, nous allons faire la même investigation, mais d'un point de vue énergétique. Pour cela, nous allons utiliser la microcalorimétrie à écoulement.

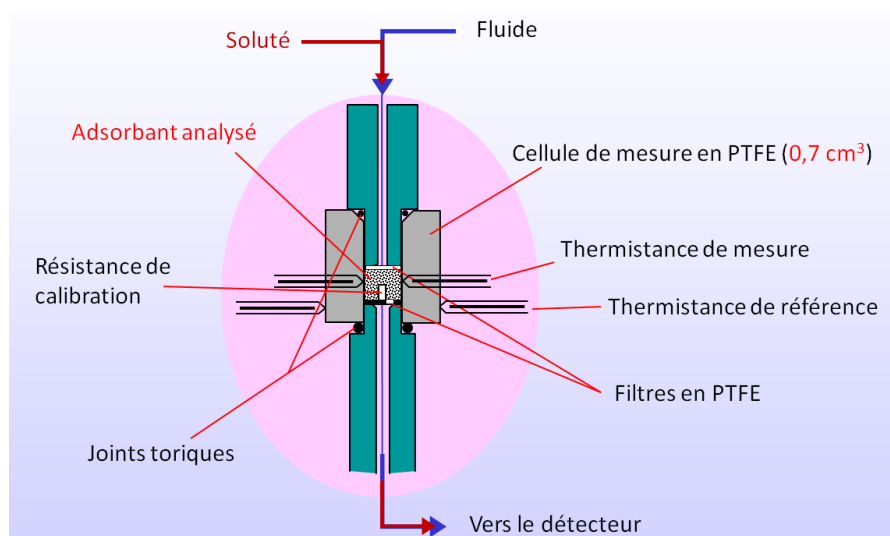
## III.2. LA MICROCALORIMETRIE A ECOULEMENT

### POUR LA CARACTERISATION DE L'ADSORPTION DE POLYMERES SUR DES CHARGES RENFORÇANTES

La microcalorimétrie à écoulement, ou FMC pour « Flow Micro Calorimetry » est une méthode fort utile à l'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption de molécules sondes à l'interface solide-liquide [7,8]. Nous allons nous servir de cette méthode afin de comparer le noir de carbone de la silice, du point de vue de l'énergie d'adsorption du HNBR.

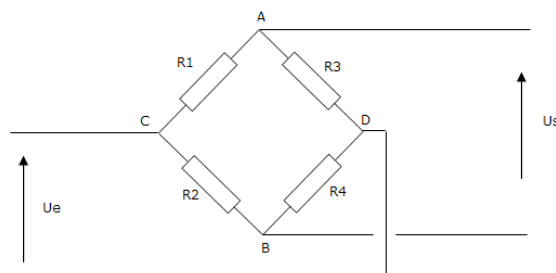
#### III.2.1. Description du dispositif expérimental

La figure 17 présente une schématisation du microcalorimètre à écoulement utilisé. Il s'agit d'un dispositif mis au point et commercialisé par Microscal selon les travaux de Groszek [20] (modèle 3Vi).



**Figure 17: Schéma en coupe de l'intérieur du calorimètre à écoulement**

Le calorimètre contient une cellule de mesure en PTFE (Téflon) intégrée dans un bloc métallique isolée thermiquement. La cellule d'un volume d'environ  $0,7 \text{ cm}^3$  est pourvue d'une résistance de calibration Pt 100 ainsi que de quatre thermistances, deux de référence et deux de mesure. Les quatre thermistances sont assemblées en un pont de Wheatstone, présenté dans la figure 18.



**Figure 18: Montage d'un pont de Wheatstone**

Lorsque l'on fait passer continuellement un flux de solvant dans la cellule (3,3 ml/h), l'échantillon est en équilibre avec ce flux et le pont de Wheatstone est équilibré. C'est-à-dire que la tension  $U_s$  est nulle avec  $R_1 \times R_4 = R_2 \times R_3$ .

Lorsque l'on injecte un soluté dans le flux de solvant, des molécules sondes vont arriver à la surface de l'adsorbant et déplacer des molécules du solvant préalablement adsorbées. Ceci a pour effet de dégager une quantité de chaleur qui va faire varier la résistance électrique des thermistances de mesure, ces dernières étant sensibles à des variations de  $10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}$  (données constructeur). Le pont de Wheatstone se trouve temporairement déstabilisé (la tension  $U_s$  devient positive ou négative) jusqu'à la fin de l'événement thermique. Le pont devient un capteur donnant une tension proportionnelle à la chaleur dégagée. On enregistre alors un pic sur le thermogramme. Un exemple de thermogramme obtenu par microcalorimétrie est présenté dans la figure 19A.

La résistance de calibration Pt 100 permet d'envoyer des quantités connues de chaleur ( $E_{\text{calibration}}$ ) au sein de la cellule de mesure.  $E_{\text{calibration}}$  correspond à une puissance de l'ordre du mW appliquée pendant quelques secondes. La quantification des événements thermiques dus au passage du soluté sur l'adsorbant lors des injections précédentes devient alors possible. On obtient alors l'énergie d'adsorption  $E_{\text{ads}}$  par la relation suivante :

$$E_{\text{ads}} = \frac{\text{Aire du pic obtenu par FMC}}{\text{Aire du pic de calibration}} \times E_{\text{calibration}}$$

L'ordre de grandeur des énergies détectées varie généralement entre 1 et 100 mJ selon la quantité injectée.

En corrigeant  $E_{\text{ads}}$  de la masse de l'adsorbant présent dans la cellule, on obtient une énergie normalisée exprimée en mJ/g.

Une analyse en continu du flux de solvant est effectuée en aval du calorimètre à l'aide d'un détecteur réfractométrique (ou UV), permettant ainsi la détermination de la quantité de molécules adsorbées.

On effectue l'injection des molécules du soluté à l'aide de boucles calibrées allant de 5 à 100  $\mu\text{l}$ . Les boucles peuvent être placées en sortie de calorimètre, en amont du détecteur.

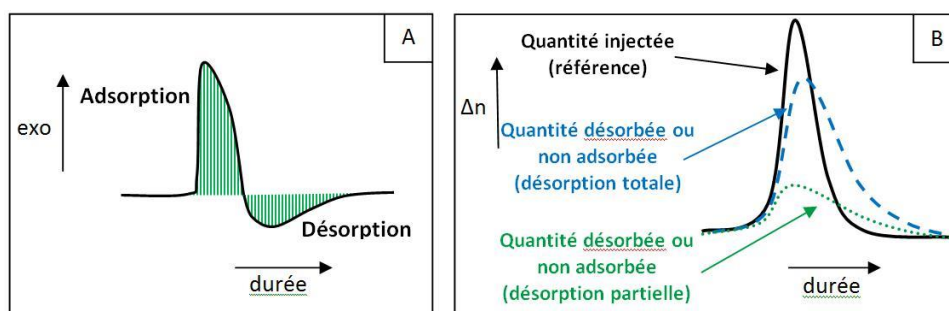
Ceci permet d'obtenir des pics de calibration. Ainsi, on peut accéder à la quantité de molécules sondes désorbées ou non adsorbées, mais aussi à la masse adsorbée définitivement à la surface de l'échantillon :

$$m_{\text{sonde désorbée}} = \frac{\text{Aire du pic obtenu au détecteur après passage par l'adsorbant}}{\text{Aire du pic de calibration du détecteur}} \times m_{\text{sonde injectée}}$$

$$m_{\text{sonde adsorbée}} = m_{\text{sonde injectée}} - m_{\text{sonde désorbée}}$$

Dans notre étude, les solutions de polymère injectées ont une concentration de 10 g/l, ce qui correspond à une masse allant de 0,05 à 1 mg de polymère injecté pour des boucles allant de 5 à 100  $\mu\text{l}$ . Cette quantité est très faible par rapport à la surface disponible de l'échantillon (quelques mg/g de poudre ou  $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup> pour une poudre dont la surface spécifique est de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/g). L'adsorption a donc lieu sous conditions de grand excès de surface.

Comme précédemment, en corrigeant la quantité de polymère adsorbée de la masse de l'adsorbant présent dans la cellule, on obtient la quantité de polymère adsorbée normalisée exprimée en g/g d'adsorbant. L'incertitude sur les valeurs de la  $m_{\text{ads}}$  a été estimée à  $\pm 10^{-4}$  (g/g d'adsorbant).



**Figure 19: A) Pics d'énergies obtenus par microcalorimétrie  
B) Pic de désorption obtenu par le détecteur en aval de la cellule**

La figure 19 présente des résultats types obtenus lors d'injections de soluté à travers le microcalorimètre, la figure A étant la réponse du microcalorimètre et la figure B étant la réponse du détecteur. On peut noter sur la figure A un pic exothermique correspondant à la chaleur d'adsorption suivie d'un pic endothermique de désorption qui est généralement plus étalé dans le temps et sur la figure B que les pics résultants du passage du soluté à travers l'adsorbant sont élargis par rapport au pic correspondant à l'injection directe du soluté dans le détecteur, ce qui témoigne de l'effet de dilution à travers le lit de poudre.

## III.2.2. Résultats : Différences d'adsorption du HNBR entre la silice et le noir de carbone

### III.2.2.1. Mode opératoire

#### III.2.2.1.a. Solvant vecteur

Toutes les expériences sont menées à 25 °C (salle climatisée) en utilisant le méthyléthylcétone MEC (Carlo Erba à 99,9 % de pureté) comme solvant vecteur. Ce dernier a été retenu principalement pour sa qualité de bon solvant du caoutchouc HNBR et pour sa pureté. Cela permettra également de faire un parallèle avec les mesures du polymère lié. On fait cependant barboter en permanence un courant d'hélium dans la bouteille de solvant afin de rendre le milieu inerte et empêcher la formation de bulles d'air.

Le débit continu de MEC a été fixé à 0,055 ml.min<sup>-1</sup>, soit 3,3 ml.h<sup>-1</sup>. Ce débit a été choisi pour obtenir une forme optimale des pics et une sensibilité maximale de l'appareil selon les recommandations du constructeur.

#### III.2.2.1.b. Préparation de la cellule

Le lit de charge est réalisé à l'aide de poudre préalablement compactée par pastillage puis broyée et enfin tamisée entre 200 et 400 µm. Le compactage suivi du broyage a pour but d'éliminer l'histoire thermomécanique des agglomérats de la poudre. De plus, les silices VN3 et VN2 de base forme des particules en majorité inférieures à 200 µm, rendant le tamisage entre 200 et 400 µm impossible. Cette échelle de taille est nécessaire pour s'affranchir de l'effet de la taille sur les mesures et pour que la poudre ne traverse pas les pores de 25 µm du filtre en PTFE du bas de la cellule.

Avant chaque expérience, la silice est placée à l'étuve à 100°C pendant environ 12 heures pour la débarrasser d'une part importante d'humidité adsorbée. La masse de charge nécessaire varie selon sa nature. Pour les deux silices, la masse nécessaire est de 60 mg. Pour les noirs de carbone N330 et N990, les masses nécessaires sont respectivement 53 et 83 mg. Ces masses ont été mesurées dans un modèle de cellule (0,7 cm<sup>3</sup>) afin d'obtenir un remplissage aussi complet que possible. Les masses sont pesées avec une précision de 0,2 mg pour chaque expérience.

Après introduction de la charge dans la cellule, celle-ci est placée sous vide pendant 30 minutes. Cette action a pour effet de dégazer le milieu et éliminer les traces d'humidité réadsorbées durant l'introduction de la poudre (la silice est hydrophile) mais surtout de tasser la poudre afin d'empêcher tout cheminement préférentiel du soluté.

Après avoir cassé le vide, le flux de solvant vecteur est admis dans la cellule et on laisse percoler le solvant sur le lit de charge pendant la nuit précédant l'expérience. Ceci permet d'atteindre l'équilibre du système (mouillage de la poudre, désorption d'éventuelles impuretés...).

### III.2.2.1.c. Mesure des phénomènes calorimétriques

Toutes les expériences sont menées avec des solutions de polymère à 10 g/l. Si possible, deux à trois expériences avec différents lits sont effectuées pour le même couple HNBR-charge, afin d'obtenir des résultats moyennés.

Deux modes de travail sont possibles, par injection de quantité connue de molécule sonde ou par flux continu de molécule sonde.

#### Méthode par injection (pulse) :

Les injections sont réalisées à l'aide d'une boucle calibrée (de 5 à 100  $\mu$ l) préalablement remplies en évitant toute bulle d'air. Une vanne manuelle permet l'accès ou non au solvant vecteur et d'injecter le contenu dans le flux de solvant.

Les quelques molécules injectées (0,05 à 1 mg de polymère) viendront percoler au travers du lit de poudre et s'y adsorber ou non et, éventuellement, s'en désorber. Le dégagement thermique accompagnant les phénomènes va alors déstabiliser le pont de Wheastone et faire varier le signal électrique en sortie du microcalorimètre :

- Un pic exothermique, correspondant à une chaleur dégagée, résultera d'un phénomène d'adsorption des molécules par déplacement du solvant à la surface de la charge.
- Un pic endothermique résultera déplacement des molécules-sondes adsorbées (association avec un premier pic exothermique) par le solvant pur (phénomène de désorption)

#### Méthode par flux continu (saturation) (non utilisée lors de ce travail de thèse) :

Cette méthode consiste à échanger momentanément le solvant vecteur par la solution de molécule-sonde. La solution utilisée doit alors répondre aux mêmes conditions de dilution que celles utilisées dans la méthode par injection décrite précédemment (10g/l).

Cette méthode, complémentaire à la précédente, permet de saturer progressivement la surface de l'adsorbant. Selon la molécule-sonde et la poudre étudiées, la saturation peut être, soit une saturation « géométrique », avec la formation d'une monocouche homogène telle une adsorption de gaz, soit une saturation « énergétique » où les molécules se contenteront de satisfaire, sur l'ensemble de la charge, les différents sites actifs de surface qui leur sont accessibles. Les polymères sont concernés par la seconde alternative au regard de l'encombrement des chaînes et du mode d'adsorption. On pourra grâce à cette méthode remonter à la quantité de polymère irréversiblement adsorbé. La saturation est alors suivie énergétiquement au microcalorimètre et permet de remonter à la quantité totale d'énergie susceptible d'être échangée entre le polymère et la charge.

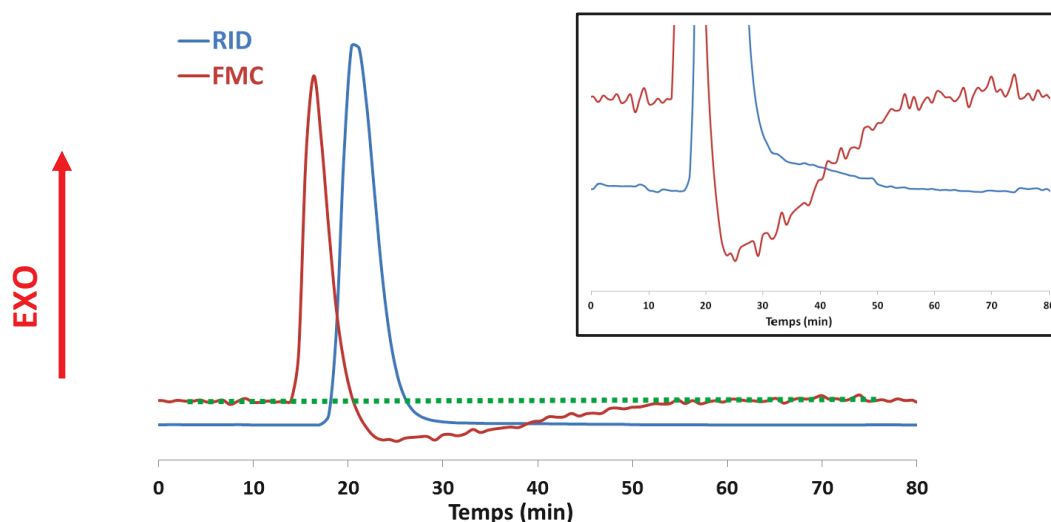
Le signal du détecteur ne donne pas directement la quantité adsorbée mais le suivi de son signal permet de détecter la saturation.

Une opération de saturation est alors ensuite suivie d'un lavage en remettant le flux de solvant vecteur à la place de la solution de polymère qui fera se désorber la partie non adsorbée. Une analyse élémentaire ou thermogravimétrique, par exemple, peuvent permettre ensuite la détermination de la quantité de polymère adsorbé irréversiblement.

### III.2.2.2. Résultats

#### III.2.2.2.a. Allure des signaux calorimétriques et réfractométriques

Les figures 20 et 21 présentent l'allure des signaux calorimétriques (FMC) et réfractométriques (RID) obtenus respectivement pour la silice VN3 et le noir de carbone N330. Un zoom des ordonnées est présenté pour les deux signaux dans les deux figures. Les deux signaux sont donnés avec la même échelle réelle de temps. La figure 20 est représentative des injections de HNBR dans le MEC sur la silice et la figure 21 est représentative des injections du HNBR sur les noirs de carbone. Les différences dans les aspects des pics que nous allons examiner ne peuvent pas être attribuées aux quantités de charge nécessaires pour remplir la cellule des mesures calorimétriques; ces masses sont, comme mentionnées précédemment, de 60 mg pour les deux silices et de 53 et 83 mg pour les deux noirs (respectivement le N330 et le N990).



**Figure 20: Exemple de signal calorimétrique (FMC) et de signal réfractométrique (RID) obtenus dans le cas de l'adsorption de solution de HNBR 1 dans le MEC sur la silice VN3**

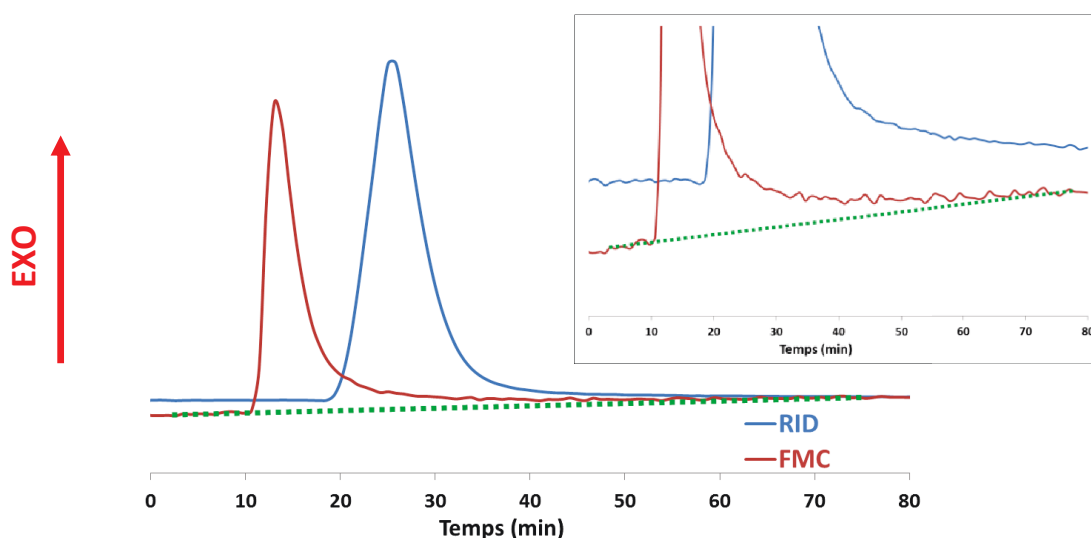
Pour la silice, on observe que le signal calorimétrique présente un pic exothermique assez intense et relativement finement résolu dans le temps (entre 5 et 10 minutes) suivi d'un pic endothermique de durée beaucoup plus longue (de 30 à 40 minutes) et d'amplitude plus faible. Le pic exothermique constitue l'étape d'adsorption tandis que le pic endothermique correspond à la désorption du HNBR à la surface de la silice. Comme nous le verrons plus tard,

il apparaît que l'aire du pic endothermique est de l'ordre de 90 % de celle du pic exothermique. Nous coïnciderons ceci comme indication du fait que l'adsorption du HNBR sur la silice en milieu MEC est quasi-réversible. Ceci permettrait d'expliquer les valeurs de polymère lié assez faibles au moins dans le cas des deux silices, pour les mélanges en solution.

Pour le signal réfractométrique, RID, on obtient un unique pic positif. Celui-ci prouve qu'une partie du polymère injecté arrive à passer le lit de silice, sans toutefois savoir, à ce stade, s'il a été adsorbé puis désorbé, s'il n'a pas interagi du tout avec la surface de la silice, ni si la désorption est totale ou partielle. Mais comme signalé dans le paragraphe présentant le principe du calorimètre, une injection d'une quantité connue de polymère en aval de la cellule du calorimètre, mais en amont du réfractomètre, permet par comparaison des surfaces des pics de remonter à la quantité définitivement adsorbée à la surface du polymère, comme on le verra plus loin.

Si l'on étudie les valeurs temporelles des deux signaux (calorimétriques et réfractométriques, tout en gardant en mémoire le décalage entre les deux cellules qui est de l'ordre de 3-4 minutes pour un débit de 0,055 ml/min) nous pouvons observer que le départ du pic réfractométrique commence 5 min après le départ du pic du calorimètre et bien avant la fin de ce pic exothermique. Ceci reflète la rapidité du passage du produit sur le lit de silice. Si l'on zoome sur l'échelle des ordonnées, nous pouvons observer que la fin du pic endothermique du signal calorimétrique correspond à la fin du pic réfractométrique, malgré le décalage entre la cellule du calorimètre et la cellule de détection du réfractomètre. Donc une fraction du soluté n'est pas détectable au réfractomètre, soit à cause de sa rétention, soit à cause de sa très lente élution (faible concentration). De plus le moment où apparaît le maximum de désorption (minimum du signal FMC) correspond quasiment à celui du maximum du pic RID, toujours malgré le décalage de 3-4 minutes entre les cellules. Notons que la désorption donne toujours un pic d'amplitude assez faible mais de durée importante. Un signal calorimétrique légèrement bruité et une sélection subjective notamment des intervalles où apparaissent le début et la fin des pics négatifs, donnent la possibilité d'une grande erreur de mesure, en comparaison des pics fins et d'amplitude élevée dans le cas des pics exothermiques. Ceci relance l'intégration sur l'origine de ce phénomène, s'agit-il du fait que la part du polymère qui s'adsorbe et se désorbe sur la silice soit relativement faible par rapport à celle qui n'interagit pas, ou bien du reflet de la cinétique du phénomène d'adsorption/désorption; l'examen de la forme des pics du détecteur RID apportera la réponse à cette interrogation.

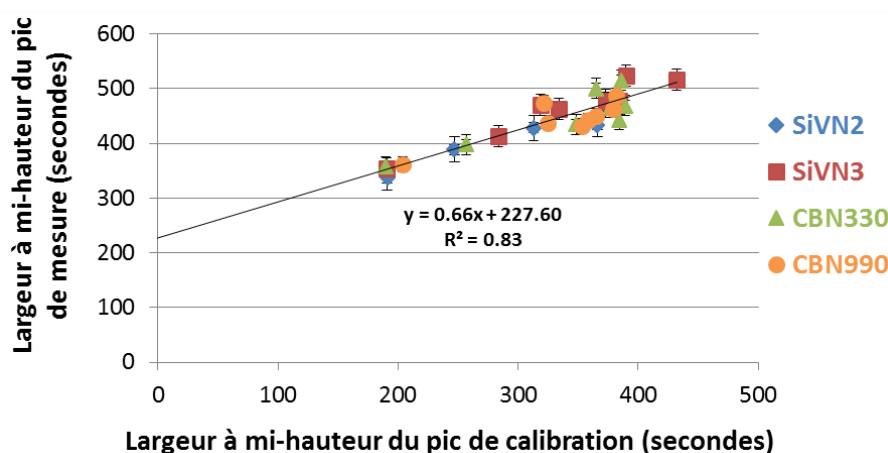




**Figure 21: Exemple de signal calorimétrique (FMC) et de signal réfractométrique (RID) obtenus dans le cas de l'adsorption de solution de HNBR 1 dans le MEC sur le noir de carbone N330**

D'après la figure 21, nous observons que le signal FMC donne pour les noirs de carbone un unique pic exothermique. Ceci signifie donc qu'au moins une partie du HNBR s'adsorbe à la surface du noir de carbone, mais que cette adsorption est apparemment irréversible ou permanente. Nous pouvons observer que le départ du pic RID commence 10 min après le départ du pic du calorimètre, un intervalle bien plus long que dans le cas de la silice. Le pic est relativement large (la largeur à mi-hauteur du pic calorimétrique est d'environ 5 minutes), mais d'après le zoom en ordonnées, l'intégralité du pic s'étale sur un intervalle de 30 à 40 minutes. Ceci indique une cinétique d'échange bien plus lente dans le cas du noir que dans le cas de la silice. La présence du pic au niveau du signal RID signifie qu'une part du HNBR n'est pas retenue durablement à la surface du noir de carbone et se désorbe ou ne fait que percoler à travers le lit de noir de carbone. Comme nous le verrons par la suite, la quantité de HNBR adsorbé sur le noir de carbone, varie à chaque injection, d'après les données de RID.

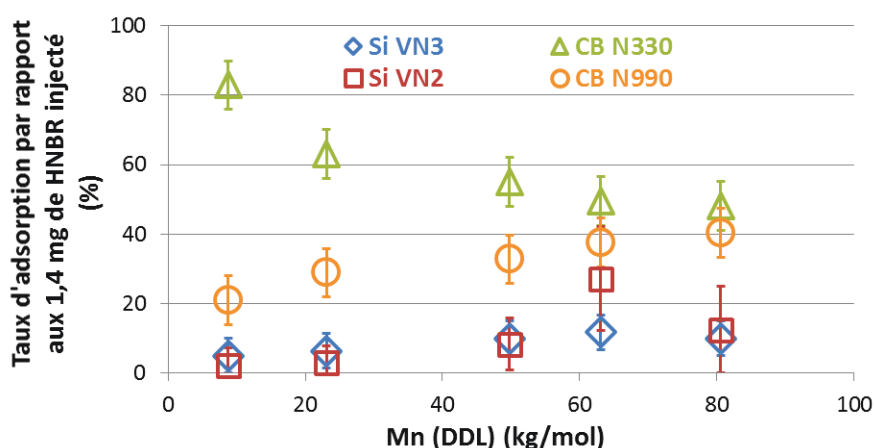
La différence dans l'aspect de l'adsorption du HNBR, à savoir l'apparence de quasi-réversibilité pour les silices et quasi-permanence pour les noirs de carbone, ne signifie pas forcément que l'interaction entre le HNBR et la charge est plus importante pour le noir de carbone que pour la silice. N'oublions pas que dans la technique de calorimétrie à écoulement, trois protagonistes sont en jeu, à savoir le polymère, la charge et le solvant. Ainsi, trois types d'interactions différentes sont mises en concurrence, l'interaction charge-polymère, l'interaction charge-solvant et l'interaction polymère-solvant. L'interaction polymère-solvant reste la même quelle que soit la charge étudiée parmi les quatre à notre disposition. Par contre les interactions charge-solvant et charge-polymère dépendent du type de charge en question. Ainsi, c'est la balance de ces deux interactions restantes qui pourrait être la source de cette différence de comportement entre le noir de carbone et la silice. Seule l'analyse des énergies mesurées par le calorimètre pourra nous donner plus d'information.

III.2.2.2.b. Pics du détecteur réfractométrique

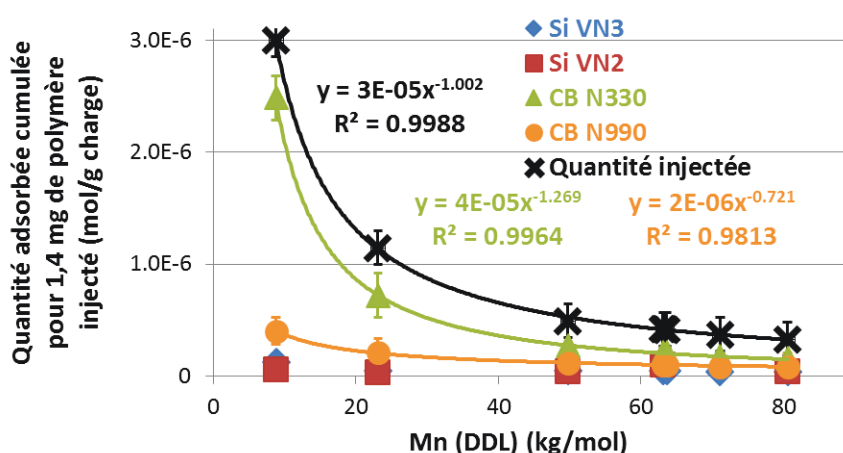
**Figure 22: Comparaison du temps d'élution (largeur à mi-hauteur) du soluté après passage par la cellule FMC à celui du pic de calibration réfractométrique**

La figure 22 compare la largeur à mi-hauteur des pics du signal réfractométrique du soluté ayant traversé le lit de charge avec celles du soluté entrant directement dans la cellule du RID (pic de calibration). Il apparaît que pour l'ensemble des polymères de différentes masses moléculaires et de différents taux d'acrylonitrile, et ce, quelle que soit la charge, les points se situent autour d'une droite de pente 0,66 et d'ordonnée à l'origine d'environ 230s. Tous les échantillons subissent ainsi deux sortes d'événements: le premier est une dilution fixe équivalente à l'ordonnée à l'origine non nulle, 230s. Cette dilution est de l'ordre de grandeur du décalage entre les deux cellules, 3-4 min, mentionné précédemment, elle peut donc être associée avec le dispositif expérimental, indépendamment des matériaux utilisés. Le deuxième s'opère à travers le lit de charge, caractérisé par la pente de la droite, <1, ce qui signifie une diminution de la largeur du pic par rapport à ce qu'il aurait été suite au simple passage dans la cellule de calibration. Cette "diminution" traduit à son tour un resserrement des molécules et une augmentation de la concentration, à l'opposé de ce qui serait produit dans un processus chromatographique. Un tel comportement ne peut résulter que suite aux processus d'adsorption/désorption. Les molécules du soluté polymère interagissent donc avec la surface de la charge. Nous pouvons donc exclure l'idée d'un passage simple des molécules dans la cellule de mesure sans interaction avec la charge. Il est intéressant de noter que ce processus s'opère d'une manière identique sur les quatre charges et que l'élargissement du pic dans la cellule de calibration croît avec l'augmentation de la masse molaire de HNBR 1 à 5 (résultats non mentionnés dans le graphe).

## III.2.2.2.c. Réversibilité quantitative de l'adsorption



**Figure 23: Evolution selon la masse moléculaire du HNBR du taux d'adsorption cumulé par rapport à la masse injectée, d'après le RID pour les silices VN2 et VN3 et les noirs de carbone N330 et N990 après injection cumulée de 1,4 mg de HNBR.**



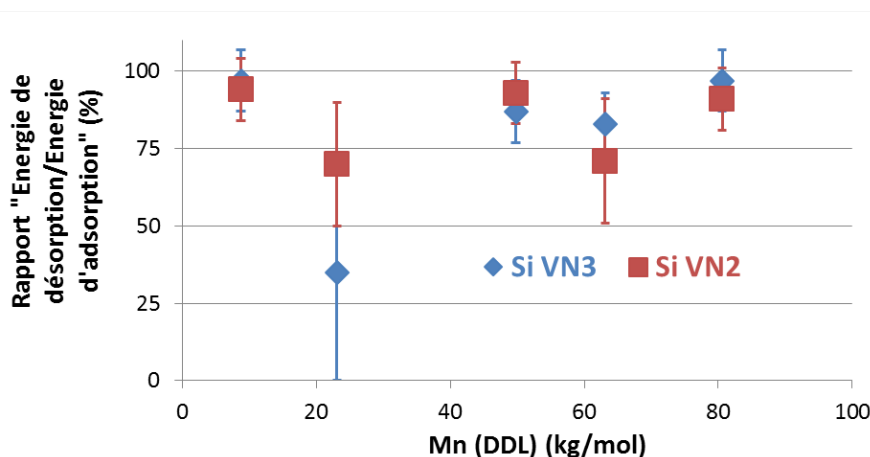
**Figure 24: Evolution selon la masse moléculaire du HNBR de la quantité molaire adsorbée cumulée (mol/g), d'après le RID pour les silices VN2 et VN3 et les noirs de carbone N330 et N990 après injection cumulée de 1,4 mg de HNBR.**

Les figures 23 et 24 montrent les résultats obtenus via le détecteur RID pour les quatre différentes charges. Y sont présentés les taux d'adsorption cumulés (figure 23) ainsi que les quantités molaires adsorbées (figure 24) par rapport à l'injection cumulée d'une quantité finie de HNBR ( $1,4 \pm 0,1$  mg). Nous pouvons observer pour les deux silices un taux d'adsorption assez faible de l'ordre de 10-15 %. Ce taux est en revanche beaucoup plus important pour le noir de carbone N330, puis dans une moindre mesure pour le noir de carbone N990. Ces résultats concordent totalement avec les résultats du polymère lié avec les mélanges en milieu solvant. Si l'on considère à présent les mêmes quantités mais "molaires" (figure 24), on observe, pour les deux silices, des valeurs faibles et relativement indépendantes de la masse moléculaire. Par contre, pour les deux noirs de carbone N330, on note que les valeurs suivent une loi de puissance d'ordre plus ou moins proche de -1 (-1,3 et -0,7, respectivement pour le N330 et le N990). Cette loi de puissance suit approximativement l'évolution de la quantité molaire injectée (courbe noire).

Donc dans l'ensemble, nous pouvons dire que la quantité du HNBR "apparemment" adsorbée à la surface des silices en milieu MEC résulte d'un équilibre complexe entre forces qui peuvent être antagonistes parmi lesquelles la force d'adsorption devrait jouer un rôle prépondérant.

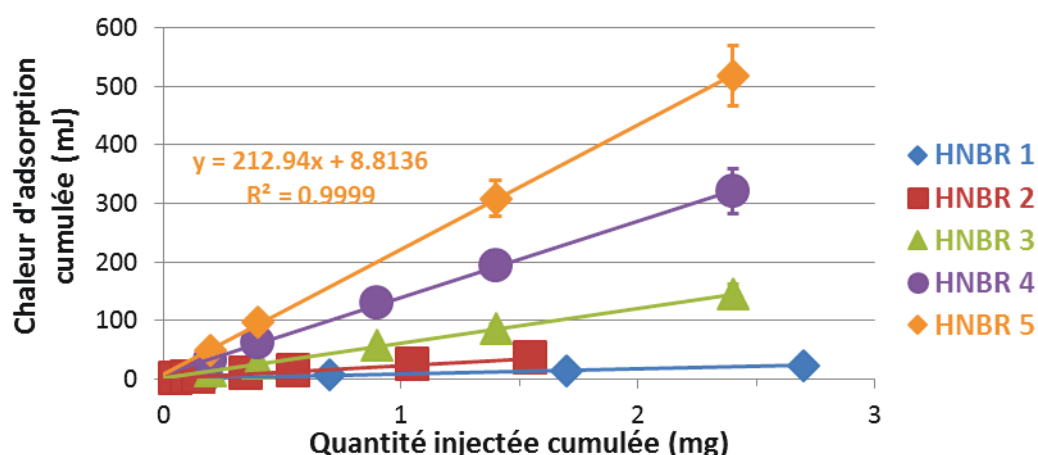
#### III.2.2.2.d. Réversibilité énergétique de l'adsorption

La figure 25 confirme l'aspect énergétiquement réversible de l'adsorption du HNBR sur les deux silices. En effet, elle compare pour les deux silices les rapports cumulés "Energie cumulée de désorption/Energie cumulée d'adsorption" après l'injection de  $1,4 \pm 0,1$  mg de HNBR d'après l'analyse des pics calorimétriques. Les valeurs obtenues dans l'ensemble sont supérieures à 60-70 % (sauf pour le HNBR 2 sur la silice VN3. Rappelons les difficultés déjà évoquées à saisir avec précision l'endotherme asymptotique de la désorption).



**Figure 25: Rapport cumulé "Energie de désorption/Energie d'adsorption" déterminé d'après le signal calorimétrique après l'injection cumulée de 1,4 g de HNBR sur les silices VN3 et VN2**

La réversibilité apparente de l'adsorption du HNBR sur nos charges est donc une notion plutôt complexe, qui dépend de plusieurs paramètres. Si du point de vue énergétique la réversibilité est indépendante de la masse molaire, indétectable sur les noirs de carbone et supérieur à 60% sur les silices; quantitativement, la réversibilité ne dépend fortement de la masse molaire que pour le N330 où elle décroît. La réversibilité n'obéit donc pas aux effets de la nature de la charge, la masse molaire ou la surface spécifique; mais vraisemblablement à tous ces effets à la fois. Soulignant la réversibilité de l'adsorption, nous abandonnons l'idée d'un possible passage des molécules à travers le lit de charge sans contact intime avec sa surface. Nous nous basons pour cela sur l'observation des pics d'élution en réfractométrie et l'effet de leurs "resserrement" suite aux contacts avec les particules de toutes les charges.

III.2.2.2.e. Energies d'adsorption. Effet de la masse moléculaire du HNBR

**Figure 26: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 1 à 5 sur la silice VN3.**

La figure 26 présente l'évolution de l'énergie cumulée des pics d'adsorption des HNBR 1 à 5 sur la silice VN3, en fonction de la quantité de polymère injectée. Nous ne considérons pas ici le pic de désorption. Chaque courbe est représentative de la moyenne de deux à trois analyses sur des lits de charge différents. Il apparaît que la chaleur d'adsorption cumulée est proportionnelle à la quantité injectée cumulée, dans toute la gamme de quantité étudiée, quel que soit le polymère. La relation linéaire correspondante est décrite selon l'équation 1.

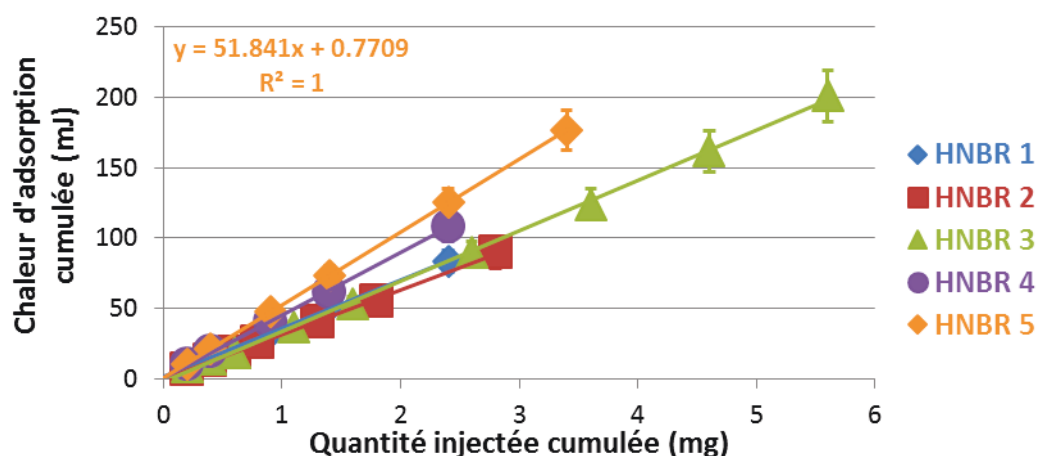
$$H_{Acc} = H_0 \cdot (m_{Acc}) + A$$

Équation 1

où  $H_{Acc}$  est la chaleur d'adsorption cumulée,  $H_0$  la pente à l'origine,  $m_{Acc}$  la quantité injectée cumulée et  $A$  une constante.

Cette linéarité est également vérifiée pour la silice VN2, comme on peut l'observer sur la figure 27, elle indique que les macromolécules de HNBR voient un excès de surface disponible pour les deux silices, au moins dans le domaine de quantité injectée de polymère étudié, c'est-à-dire inférieur à 3 mg.

Les deux graphes montrent également que la chaleur d'adsorption "unitaire", tout comme la pente des différentes droites, croissent avec l'augmentation de la masse moléculaire, c'est-à-dire en passant du HNBR 1 au HNBR 5. Nous comparerons les valeurs de ces énergies sur les deux supports un peu plus loin.



**Figure 27: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 1 à 5 sur la silice VN2**

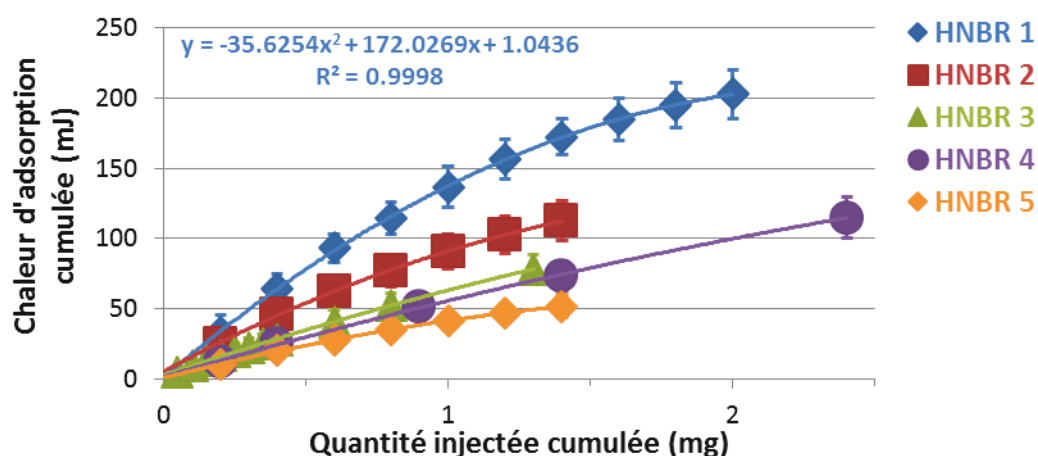
De même que pour les deux silices, les figures 28 et la 29 présentent l'évolution de la chaleur d'adsorption cumulée des HNBR 1 à 5, en fonction de la quantité injectée, respectivement sur le noir de carbone N330 et le noir de carbone N990. Le comportement ici diffère visiblement de celui observé sur les silices. En effet, pour les deux noirs de carbone, la linéarité est perdue au profit d'une évolution selon une loi polynomiale. Cette relation polynomiale peut s'écrire selon l'équation 2.

$$H_{Acc} = (H_0/2m_{max}) \cdot (m_{Acc})^2 + H_0 \cdot (m_{Acc}) + A$$

**Équation 2**

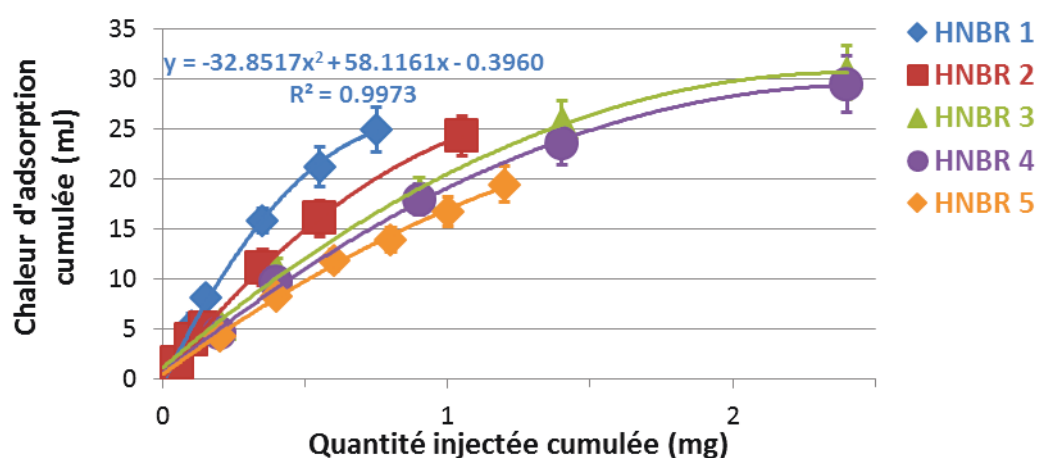
où  $H_{Acc}$  est la chaleur d'adsorption cumulée,  $H_0$  la pente à l'origine,  $m_{max}$  la quantité injectée cumulée lorsque la chaleur d'adsorption cumulée atteint son maximum,  $m_{Acc}$  la quantité injectée cumulée, et enfin A une constante.

Une loi polynomiale est caractéristique de la perte des conditions d'excès de surface disponible pour l'adsorption du polymère. On tend ainsi vers une saturation de la surface avec l'atteinte d'un plateau à quantité de polymère injectée plus ou moins importante.



**Figure 28: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 1 à 5 sur le noir de carbone N330**

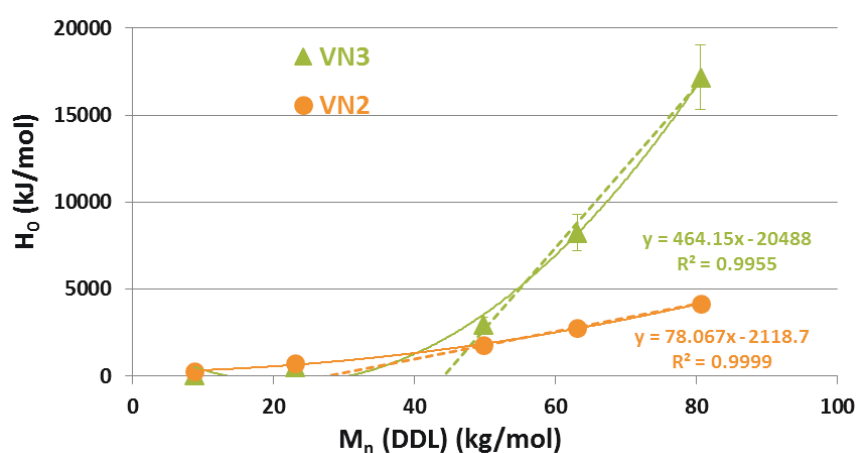
Si l'on compare la série de HNBR, cette fois-ci, par opposition aux deux silices, il apparaît que l'augmentation de la masse moléculaire diminue la chaleur d'adsorption du HNBR sur le noir de carbone.



**Figure 29: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 1 à 5 sur le noir de carbone N990**

### III.2.2.2.f. Chaleur $H_0$ . Effets de la masse moléculaire du HNBR

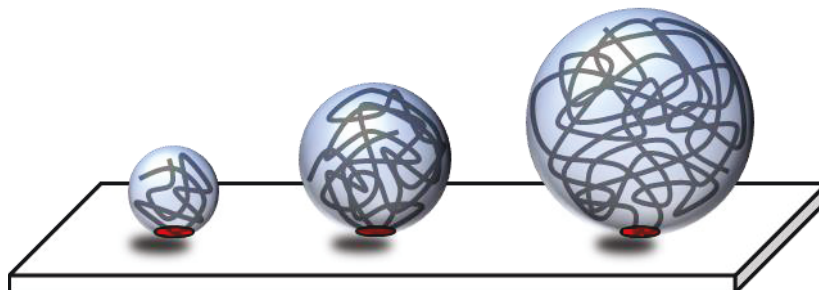
Afin de confronter ces différents résultats, notamment entre la silice et le noir de carbone, il convient d'avoir un élément de comparaison. Si l'on oppose l'équation 1 à l'équation 2, seul un paramètre est commun, la pente à l'origine  $H_0$ . Nous allons donc maintenant comparer l'évolution de  $H_0$  pour les différentes charges (figures 30 et 32). Dans ces graphes,  $H_0$  est présenté en fonction de la masse moléculaire du HNBR et est exprimé en kJ par mole de polymère injecté.



**Figure 30: Chaleur  $H_0$  des HNBR sur les silices VN2 et VN3, en fonction de la masse molaire  $M_n$  des polymères.**

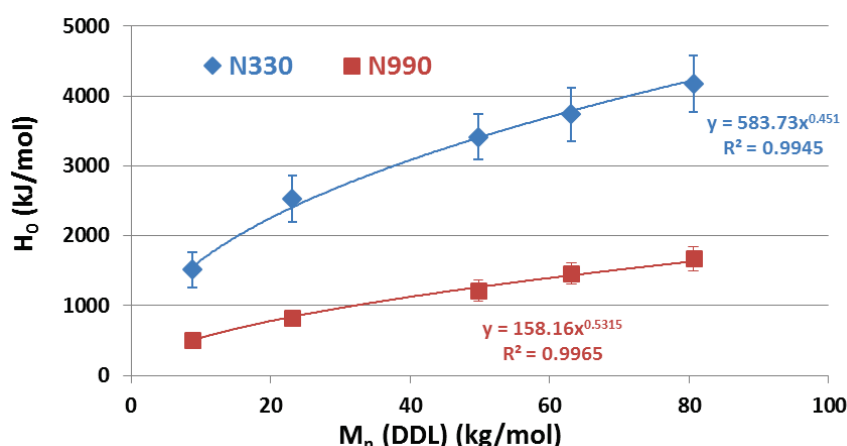
Pour les deux silices, VN3 et VN2, nous observons un comportement similaire de  $H_0$  en fonction de  $M_n$ , c'est-à-dire une augmentation selon une loi de second degré. Cette loi polynomiale peut être décomposée en deux zones distinctes. Dans la première, la masse molaire n'influe pas sur la chaleur molaire  $H_0$ , celle-ci restant relativement faible. On peut

essayer de traduire cela par l'image d'une conformation des chaînes macromoléculaires de type sphère. La zone de contact entre la sphère et la surface de la silice ne serait pas affectée par la masse moléculaire dans la gamme des  $M_n$  inférieure à 30 kg/mol, comme schématisé dans la figure 31. L'adsorption devrait être éphémère et la chaîne ne serait pas déployée.



**Figure 31 : Modèle de conformation des chaînes macromoléculaires de type sphère. La zone de contact est indépendante de  $M_n$  dans la gamme des  $M_n$  inférieure à 30 kg/mol.**

Dans la deuxième zone,  $H_0$  augmente de manière sensible avec la masse molaire du HNBR. L'accroissement de  $H_0$  est plutôt linéaire dans cette partie, ce qui se traduirait par une conformation assez plane des macromolécules (chaînes déployées), avec l'augmentation du nombre de points de contact avec la surface de charge, simultanément avec l'allongement de la chaîne.



**Figure 32: Chaleur  $H_0$  des HNBR sur les noirs de carbone N330 et N990, en fonction de la masse molaire  $M_n$  des polymères.**

Pour les noirs de carbone,  $H_0$  évolue différemment. En effet, exprimé en kJ/mol,  $H_0$  augmente en suivant une loi de puissance d'ordre proche de 0,5. Cette loi de puissance est représentative d'une conformation des chaînes macromoléculaires de type pelote statistique.



III.2.2.2.g. Synthèse comparative silice/noir de carbone

Au vu des figures 30 et 32 pour les silices et 32 pour les noirs, la différence du point de vue thermique entre les comportements des deux supports apparaît clairement. Nous observons également que du point de vue énergétique le phénomène d'adsorption est réversible pour les premiers et irréversible pour les deuxièmes. Cependant, l'aspect thermique n'est pas la seule différence entre les comportements des deux charges. Nous avons vu précédemment aussi que l'aspect quantitatif concernant le nombre de molécules adsorbé diffère grandement, réversible pour les silices et partiellement réversible pour les noirs de carbone. Sachant que l'adsorption de nos HNBR's est, par principe, réversible d'après les études du polymère-lié et du fait qu'elle soit essentiellement de nature physique, l'irréversibilité de l'adsorption sur les noirs constatée sur la réponse calorimétrique ne serait donc qu'apparente, résultant d'un processus géré par la cinétique de désorption. Vue sous cet angle-là, l'adsorption sur les deux sortes de charges différencierait essentiellement par le point suivant :

- Pour la silice l'exotherme peut être considéré comme "pur" effet de l'adsorption,  $H_{ad.Si}$ , et l'endotherme comme "pur" effet de la désorption,  $H_{des.Si}$ , de l'ensemble des molécules injectées.

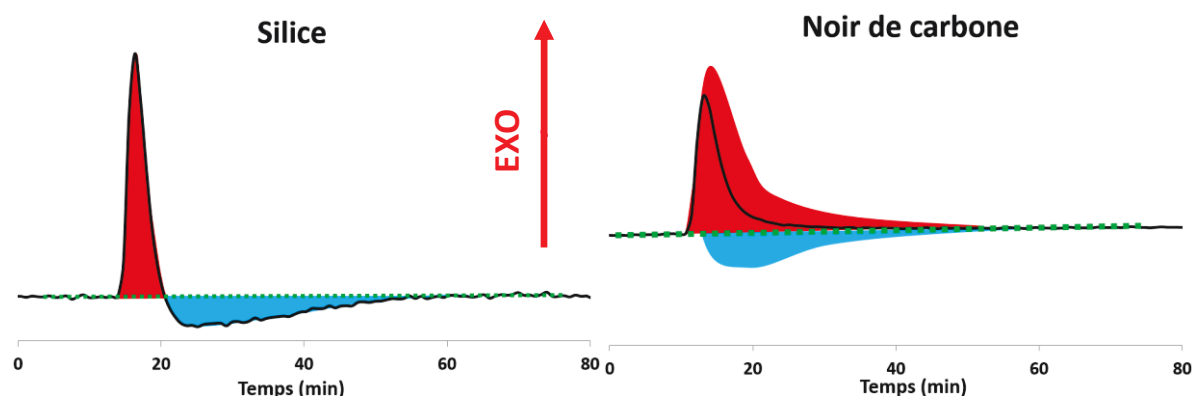
$$\Delta H_{Si} = H_{ad.Si} = H_{des.Si}$$

- Pour le noir de carbone l'exotherme serait le résultat d'une combinaison de deux processus synchronisés mais antagonistes: l'adsorption de l'ensemble des molécules injectées,  $H_{ad.C}$ , moins l'endotherme (négatif) de la fraction des molécules désorbées,  $H_{ad.C1}$ .

$$\Delta H_C = H_{ad.C} - H_{des.C1}$$

- Où  $C_1$  est la quantité du polymère désorbé avec  $C > C_1$ ,  $\Delta H_C$  serait égale à la chaleur d'adsorption "pure" des seules molécules non désorbées =  $H_{ad.C2}$  avec  $C_2 = C - C_1$ .

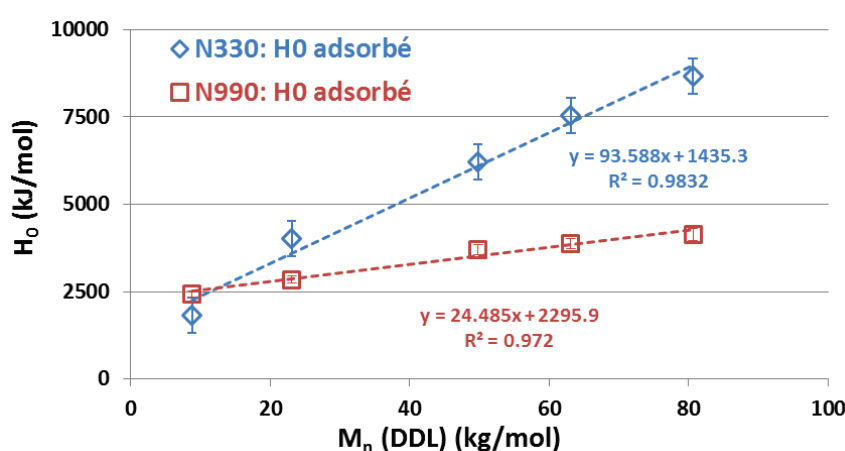
En conclusion, le thermogramme (signal calorimétrique en fonction du temps) des silices et noirs de carbone diffère dans l'agencement des exothermes et des endothermes selon le temps (figure 33). Pour les silices, l'endotherme arrive après l'exotherme avec une frontière assez nette entre les deux événements. Pour les noirs de carbone, l'endotherme causé par la désorption du HNBR et l'exotherme provenant de l'adsorption se produiraient plutôt simultanément. L'exotherme (zone rouge) et l'endotherme (zone bleue) qui sont présentés schématiquement en figure 33.



**Figure 33 : Signal calorimétrique en fonction du temps. Pour les silices, l'exotherme dû à l'adsorption (zone rouge) et l'endotherme dû à la désorption (zone bleue) sont séparés et bien distincts dans le temps. Pour les noirs de carbone, ces deux phénomènes se chevaucheraient dans le temps, ce qui donnerait finalement un unique exotherme (courbe noire).**

Il convient donc de corriger les résultats présentés en figure 32 pour qu'ils soient référencés par rapport aux quantités des polymères adsorbés et non désorbés, discutées précédemment en figure 24, et non les quantités injectées.

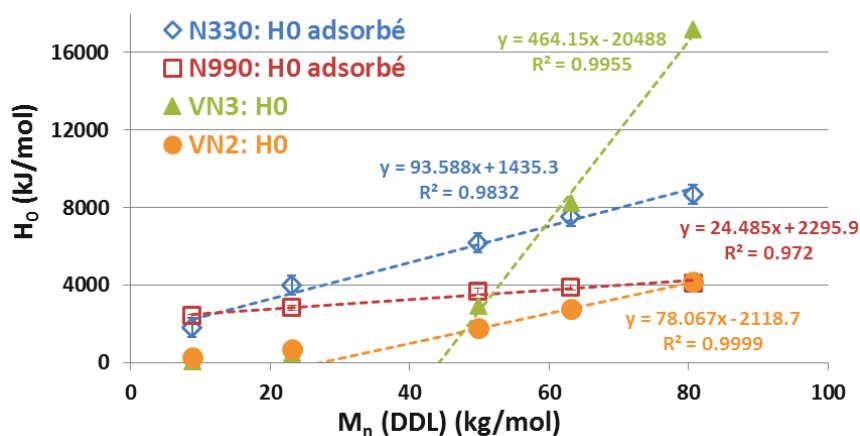
Les résultats sont présentés dans la figure 34. Il apparaît alors que pour les deux noirs, la dépendance chaleur d'adsorption-MW est, comme pour les silices, clairement linéaire pour l'ensemble des masses molaires testées.



**Figure 34 : Chaleur  $H_0$  des HNBR sur les noirs de carbone N330 et N990, en fonction de la masse molaire  $M_n$  des polymères. Les formes pleines correspondent à la chaleur  $H_0$  directement calculée et les formes vides correspondent à la chaleur  $H_0$  ramenée par rapport au HNBR définitivement adsorbé.**

La bonne qualité de ces résultats sur la totalité de la gamme des masses molaires explorée authentifie la pertinence de notre approche pour le traitement des résultats dans le cas du noir de carbone. Comme pour les silices (avec les grandes masses molaires) la chaleur d'adsorption du HNBR sur les noirs de carbone est directement proportionnelle aux masses molaires. Malgré les différences en termes d'énergie, le processus est fondamentalement de même nature.

La figure 35 regroupe pour les quatre charges l'évolution de  $H_0$  afin de faciliter la comparaison.



**Figure 35 : Chaleur  $H_0$  des HNBR sur les noirs de carbone N330 et N990 et silices VN2 et VN3, en fonction de la masse molaire  $M_n$  des polymères. Pour les noirs de carbone, la chaleur  $H_0$  est rapportée au HNBR définitivement adsorbé.**

#### III.2.2.2.h. Energie par "point de contact"

Afin de comparer énergétiquement l'adsorption du HNBR sur la silice et le noir de carbone, il convient d'imaginer un "point de contact" entre le polymère et la surface de la charge afin de calculer l'énergie que ce point développe. Considérons que la taille de ce point de contact représente un segment du polymère qui serait relativement rigide pour rester en contact avec la surface de la charge, soit 55 g/mol qui est la masse d'environ une unité monomère moyenne de HNBR. La valeur de ces 55 g/mol n'a aucune légitimité mais est choisie uniquement par commodité. La masse d'un segment "rigide" en contact avec la surface peut être de plusieurs unités monomère. On pose également l'hypothèse que quelle que soit la masse moléculaire, l'énergie développée par chacun des contacts entre les chaînes du polymère et la surface de la charge reste inchangée.

- A partir des pentes des droites pour les noirs de carbone ( $H_0$  adsorbé de la figure 34) ainsi que pour les silices (la partie linéaire des courbes de la figure 30), avec la nécessité de ne pas considérer l'ordonnée à l'origine, nous obtenons les énergies présentées dans le tableau 1.

Echantillon	CTAB m <sup>2</sup> /g	Structure, DBP (ml/100g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) ±1.3	Diamètre sphère équivalent (nm)	Energie par "point de contact" (kJ/mol)
Noir de carbone N330	91	102	79,8	37,5	5
Noir de carbone N990	8	38	8,76	375	1,5
Silice VN2	125	185	116,7	26	4
Silice VN3	165	176	177,1	17	25

**Tableau 1 : Caractéristiques des noirs de carbone N330 et N990 et des silices VN2 et VN3 (voir chapitre II).**

Le tableau 1 récapitule les énergies développées par un "point de contact" entre le HNBR et la surface des différentes charges. De ces valeurs calculées, plusieurs indications en ressortent. Tout d'abord, les noirs de carbone N330 et la silice VN2 semblent présenter une énergie par point de contact comparable, 5 et 4 kJ/mol respectivement. Des valeurs assez faibles de l'ordre de grandeur des interactions physiques de type Van der Waals, voir le tableau 2[26]. Le noir de carbone N990 est également à classer dans cette catégorie, mais à un niveau plus bas (1,5 kJ/mol). La silice VN3 présente quant à elle une énergie nettement plus élevée (25 kJ/mol) et pourrait être comparée aux forces des liaisons hydrogène, d'après le même tableau.

Nature de la liaison	Energie (kcal/mol)		Distance
Liaison ionique	180	(NaCl)	2.8 Å
	240	(LiF)	2.0 Å
Liaison covalente	170	(Diamant)	N/A
	283	(SiC)	
Liaison métallique	26	(Na)	4.3 Å
	96	(Fe)	2.9 Å
	210	(W)	3.1 Å
Liaison hydrogène	7	(HF)	
interaction de Van der Waals	2.4	(CH <sub>4</sub> )	Significatif dans un rayon de quelques Å à quelques centaines de Å

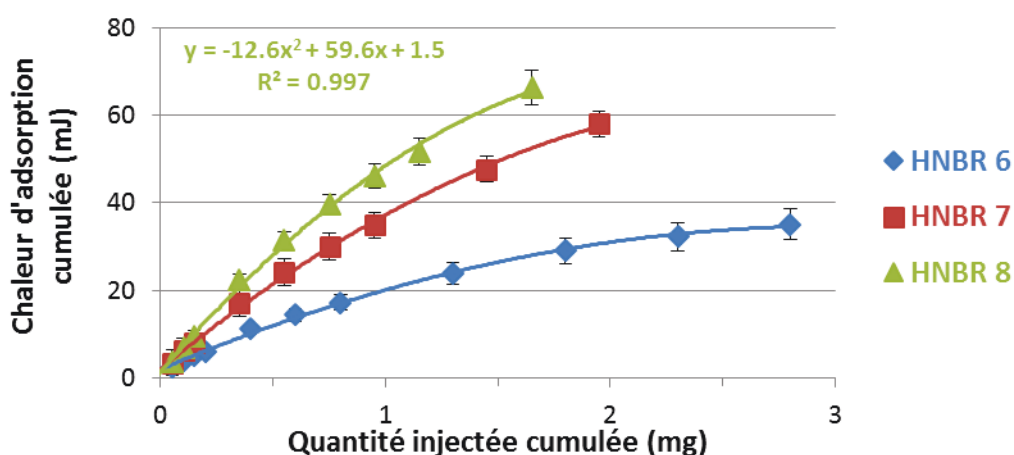
**Tableau 2 : Les différentes interactions**

Une telle différence pourrait éventuellement résulter des caractères morphologiques des différentes charges, ces dernières étant rappelées dans le tableau 1. En effet, le noir N330 et la silice VN2 ont en commun leurs tailles de particules assez proches (37,5 et 26 nm respectivement) contre 17 nm pour la silice VN3 et 375 nm pour le noir de carbone N990. De même les surfaces accessibles exprimées par le taux de CTAB sont relativement similaires pour le noir N330 et la silice VN2 (respectivement 91 et 125 m<sup>2</sup>/g contre 165 m<sup>2</sup>/g pour la silice VN3 et enfin 8 m<sup>2</sup>/g pour le noir de carbone N990). Ainsi, plus la surface disponible et accessible serait conséquente, plus l'énergie de contact pourrait être importante. Ce facteur morphologique pourrait-il expliquer à lui seul les différences de force d'interaction? Il n'en est pas sûr, d'autres facteurs pouvant certainement jouer un rôle. Nous pouvons aussi relier le fait que la silice VN2 présente une énergie de contact polymère-charge plus faible par rapport à la silice VN3 au fait, comme nous l'avons observé dans le chapitre précédent, que les deux silices VN3 et VN2 se différencient par leur surface spécifique et par leur taux global en silanols. On rappelle ici que le taux de silanols par m<sup>2</sup> est à l'avantage de la silice VN2 quelle que soit la méthode de mesure employée. La masse molaire du segment adsorbé pourrait être dépendante de la distribution des silanols de surface, ce qui pourrait rapprocher la valeur de l'énergie associée avec la silice VN2 de celle trouvée pour la VN3.

Au final, nous avons pu mettre en évidence, le fait que l'énergie d'interaction entre les HNBR et la surface des charges renforçantes est de même nature, physique, pour les deux charge noir de carbone et silice, mais pourrait être exclusivement de type Van der Waals pour le noir et plutôt de type liaison hydrogène pour la silice. Par ailleurs, nous avons constaté également que la structure de la charge, exprimée par le taux DBP, n'a pas d'influence sur le processus d'adsorption moléculaire. Rappelons que le taux DBP reflète le volume du vide entre les particules de la charge.

#### III.2.2.2.i. Effet du taux d'acrylonitrile

Les figures 36, 37 et 38 présentent l'évolution de l'énergie cumulée des pics d'adsorption des HNBR 6, 7 et 8, respectivement sur les noirs de carbone N330 et N990 et sur la silice VN3, en fonction de la quantité de polymère injectée. On rappelle que ces échantillons de HNBR présentent une masse moléculaire stable ( $M_n = 65 \pm 5$  kg/mol) et un taux croissant d'acrylonitrile (d'environ 34 à 49 % en masse). On rappelle également que malgré sa masse moléculaire similaire, nous n'avons pas pris en compte le HNBR 4 du fait de la présence pour ce dernier d'une relaxation sur le thermogramme de DSC. D'après ces graphes, les mêmes évolutions existent pour ces échantillons de HNBR sur les différentes charges, à savoir une loi polynomiale avec une tendance à la saturation pour les noirs de carbone, et une relation linéaire pour la silice VN3, avec des conditions d'excès de surface.



**Figure 36: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 6, 7 et 8 sur le noir de carbone N330**

Comme précédemment avec les échantillons de HNBR à différentes masses moléculaires, il est possible de différencier les charges par l'évolution du paramètre commun aux deux systèmes, à savoir la pente à l'origine  $H_0$ . Et comme précédemment aussi, les chaleurs d'adsorption sur les noirs de carbone ont été ramenées aux seules fractions non désorbées. Les résultats exploitables correspondant à ces trois échantillons sont donnés dans la figure 39 pour les noirs de carbone N330 et N990 et pour la silice VN3.  $H_0$  y est exprimé en kJ/mol.

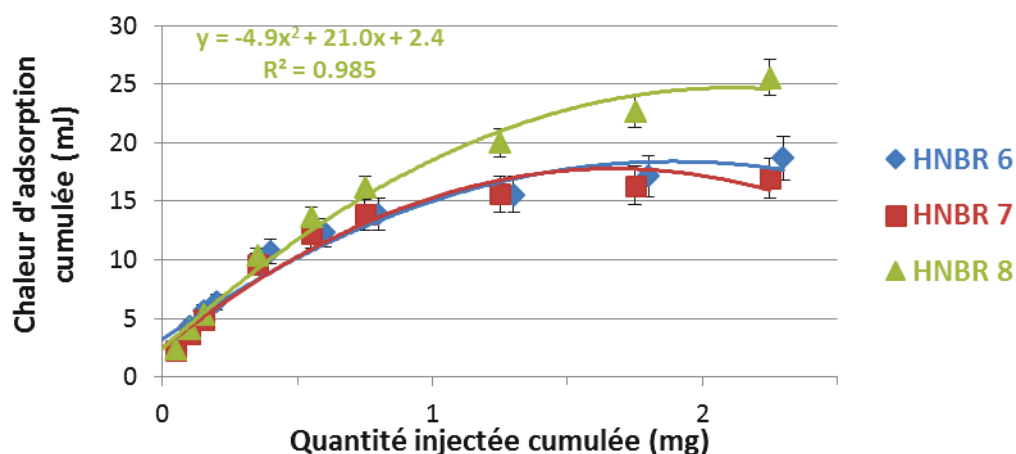


Figure 37: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 6, 7 et 8 sur le noir de carbone N990

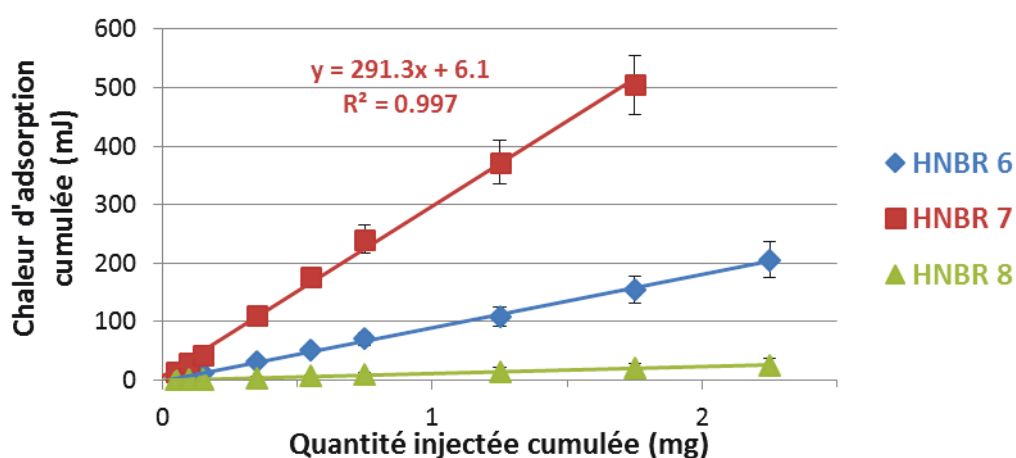


Figure 38: Energies d'adsorption cumulées, en fonction des injections successives des HNBR 6, 7 et 8 sur la silice VN3

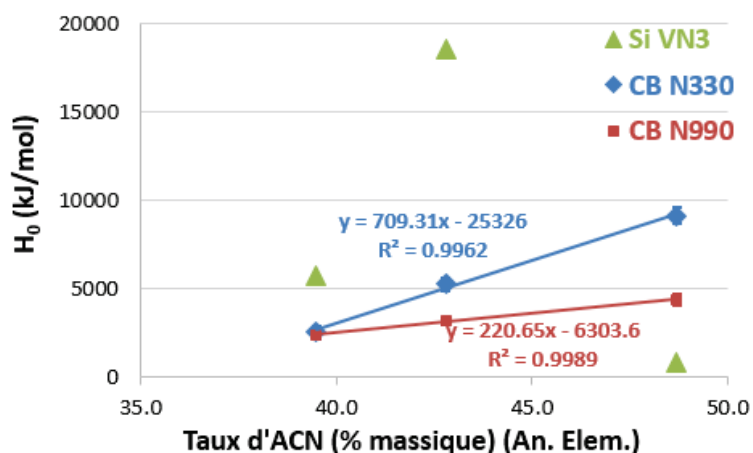


Figure 39 : Chaleur  $H_0$  des HNBR sur les différentes charges, en fonction du taux d'ACN des polymères. Les valeurs pour les noirs de carbone sont ramenées aux quantités de HNBR adsorbées.

Nous constatons que les deux noirs de carbone présentent le même comportement de  $H_0$ , une augmentation de la chaleur d'adsorption avec le taux d'acrylonitrile selon une bonne relation linéaire. Comme nous l'avons déjà constaté pour la masse moléculaire, la valeur du

taux d'ACN donne un effet plus prononcé sur la valeur de  $H_0$  pour le N330 que pour le N990 (pente supérieure). L'effet des groupements polaires ACN sur la chaleur d'adsorption est bien évident,  $H_0$  est multiplié par un facteur 3 lorsque le taux d'acrylonitrile passe de 40 à 48% sur le N330.

Pour la silice VN3, on note une très forte augmentation de  $H_0$  qui est multiplié par un facteur  $>3$  entre les HNBR 6 et 7 (dans le même intervalle  $H_0$  sur le N330 est doublé). Pour le HNBR 8 le plus riche en ACN, la valeur de  $H_0$  est inférieure à 1000 kJ/mol. L'augmentation de la part d'acrylonitrile dans le HNBR est vraisemblablement responsable de deux effets. Le premier effet est l'augmentation de la polarité des macromolécules pouvant ainsi favoriser les interactions, notamment avec les silanols polaires de la surface de la silice, nettement plus qu'avec le noir de carbone, ce qui serait le cas entre les échantillons HNBR 6 et 7. Le second effet est la rigidification de ces chaînes, qui rend difficile la possibilité aux macromolécules de se déplier et d'échanger de nombreux points de contact avec la surface de charge, ce qui pourrait expliquer la chute dans le cas du HNBR 8. Ainsi ces deux effets contradictoires, en faveur et en défaveur de l'adsorption, rentrent en compétition, ce qu'il faut prendre en compte. On rappellera également que nous avons observé, pour le HNBR 8, une bimodalité dans la répartition des masses moléculaires, d'après les résultats de SEC. Ce cas particulier pourrait éventuellement être une raison supplémentaire pour expliquer la faible valeur de  $H_0$  pour cet échantillon.

### III.3. BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. L. Leblanc, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 627–687.
- [2] M.-J. Wang, H. Tu, L. J. Murphy, K. Mahmud, *Rubber Chemistry and Technology* **2000**, 73, 666–677.
- [3] D. H. Napper, *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London ; New York, **1983**.
- [4] P.-G. Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1979**.
- [5] S.-S. Choi, K.-H. Chung, C. Nah, *Polym. Adv. Technol.* **2003**, 14, 557–564.
- [6] H. Yan, K. Sun, Y. Zhang, Y. Zhang, *Polymer Testing* **2005**, 24, 32–38.
- [7] A. . Groszek, *Thermochimica Acta* **1998**, 312, 133–143.
- [8] A. J. Groszek, *Carbon* **1989**, 27, 33–39.
- [9] V. M. Krishnamurthy, V. Semetey, P. J. Bracher, N. Shen, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc* **2007**, 129, 1312–1320.
- [10] O. Kimhi, H. Bianco-Peled, *Langmuir* **2007**, 23, 6329–6335.
- [11] N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, R. B. McIntyre, *Dyes and Pigments* **2006**, 70, 192–203.
- [12] J. M. Pena, N. S. Allen, C. M. Liauw, M. Edge, B. Valange, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2000**, 6, 62–68.
- [13] J. Zhu, P. Goetsch, N. Ruzyski, C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc* **2007**, 129, 6432–6441.
- [14] E. C. da Silva Filho, J. C. . de Melo, C. Airoidi, *Carbohydrate research* **2006**, 341, 2842–2850.
- [15] Y. Lapitsky, M. Parikh, E. W. Kaler, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8379–8387.
- [16] A. Ridell, H. Evertsson, S. Nilsson, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 247, 381–388.
- [17] R. Al-Akoum, C. Vaultot, M. Owczarek, A. Vidal, B. Haidar, in *Powders and Fibers*, CRC Press, **2006**, pp. 389–412.
- [18] E. Killmann, K. Winter, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1975**, 43, 53–73.
- [19] G. J. Fleer, M. A. C. Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Springer, **1993**.
- [20] A. J. Groszek, *Chemistry & Industry* **1966**, 1754.
- [21] R. Kato, C. M. Liauw, N. S. Allen, A. Irure, A. N. Wilkinson, J. L. Stanford, N. H. Fithriyah, *Langmuir* **2008**, 24, 1943–1951.
- [22] P. Vangeyte, B. Leyh, O. J. Rojas, P. M. Claesson, M. Heinrich, L. Auvray, N. Willet, R. Jérôme, *Langmuir* **2005**, 21, 2930–2940.
- [23] R. Al-Akoum, B. Haidar, A. Vidal, *Macromolecular Symposia* **2005**, 221, 271–280.
- [24] A. Thibaut, A. M. Misselyn-Bauduin, G. Broze, R. Jérôme, *Langmuir* **2000**, 16, 9841–9849.
- [25] R. Al-Akoum, C. Vaultot, D. Schwartz, M.-P. Hirn, B. Haidar, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48, 2371–2378.
- [26] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1992**.



## III.4. SUMMARY OF THE CHAPTER III:

### COMPARATIVE STUDY OF HNBR ADSORPTION ON CB AND SILICA

In this chapter, we have investigated filler – rubber interactions by adsorption measurements from quantitative (bound rubber) and energetic (FMC, flow microcalorimeter) point of views.

#### III.1. Bound Rubber

In order to cover a large domain of filler content, bound rubber after compounding the polymer with the filler in the bulk (dry state) and in solution (MethylEthylKetone, MEK).

- We observed a continual decrease of bound rubber (g/g) as a function of the filler loading (wt%), which can be expressed by a power law passing throughout the results of the two mixing approaches (bulk, filled points and in solutions, empty points (figure 8)).
- The process of adsorption remains fundamentally the same for both mixing approaches,
- The process of adsorption is fundamentally the same for both CB and silica,
- Adsorption decreases continuously (since it follow a power law) depending solely on filler loading it is therefore physical, reversible in nature for both CB and silica.
- Carbon blacks and silicas differ in the amount of adsorbed polymer (figure 12) and in the scaling factors of their power laws, it is close to -0.5 for CBs and to -1 for silicas.
- Scaling factors are independent of the polymer molecular weight for both fillers respectively (figure 13).
- Under experimental conditions ACN content doesn't seem to affect particularly the bound rubber (figures 15-16).

#### III.2. Polymer adsorption on fillers as determined by FMC

Figure 17 presents a scheme of the flow microcalorimeter. The used solvent as vector is the MEK (good solvent of the HNBR), flow rate 3.3 ml/h. Solutes (polymer solutions in MEK, 10 g/l) are injected through calibrated loop (between 5 and 100 ml). Thermal events (experimental adsorption, endothermic desorption, figure 19: A) are detected thanks to the

destabilization of Wheatstone bridge, figure 18, and quantified with the help of an embedded electrical micro resistance. A downstream detector, refractometer (RID), allows to determine the amount of the "permanently" adsorbed polymer by comparing actual results with experimental calibration ones, figure 19: B.

- Silica thermogram (figure 20), shows separated adsorption-desorption peaks. Their area are nearly equivalent (figure 25); so shows refractometer (RID, figure 20) result compared to calibration (figure 23). Thus, adsorption on silica is "reversible".
- Carbon black thermogram (figure 21) shows only an adsorption peak, associated (RID, figure 21) with high adsorption level (figures 23-24, quantitative ratio of adsorption/injection for all MWs). Thus, adsorption on CB is "apparently irreversible" at least in the measurement scale of time and detection sensitivity.

The dramatic differences in the adsorption behaviours between both fillers concern naturally as well cumulative adsorption 'isotherms'

- cumulated heat of adsorption (mJ) in function of the cumulated injected amount of HNBR (mg) (figures 26, 27) is a simple linear relationship for silica (equation 1, excess of available surface conditions), while it is a polynomial type (equation 2, surface saturation conditions) for carbon blacks (figures 28-29).
- $H_0$ , the slope at the origin (in kJ/mole), is a common parameter which permit to compare the two fillers behaviours and emphasize their differences, figures 30 and 32.

Still, the differences in the adsorption behaviours between both fillers were found not nearly as dramatic as it appeared, several observations support this finding:

- It has already been shown in bound rubber measurements that adsorption was essentially physical in nature, without fundamental difference in the behaviour of both kinds of filler.
- Moreover, the FWHM (full-width at half maximum in seconds) from RID measurements before and after passage of HNBR through the FMC's cell, figure 22, shows that that all points (four fillers and eight polymers) fall on a unique linear relation with a slope  $< 1$ . This reflects a reduction of FWHM due to adsorption process which, in its turn, indicates a narrowing (concentrating) of the macromolecule elution/adsorption time. This behaviour results from one and the same adsorption-desorption process for all investigated polymers on all investigated fillers.

- In fact, the temporality of the adsorption/desorption process seems to be quite different on both fillers, while adsorption/desorption are successive and well separated on silica, desorption may be, at least partially, concurrent to desorption for CBs as shown in figure 33. Thus, the exothermal peak is a result of the two processes.
- Taking into account this fact, it appears that, effectively,  $H_0$  adsorption on CBs have, just like silica, a linear dependence on MW as seen in figures 34-35. Even if energies are different, adsorption process remain fundamentally of same nature.
- Thus, a heat of adsorption per unit of MW (arbitrarily defined) was calculated and found, table 1, in the range physical interactions, from van der Waals to hydrogen bond ones, 1-25 kJ/mol.

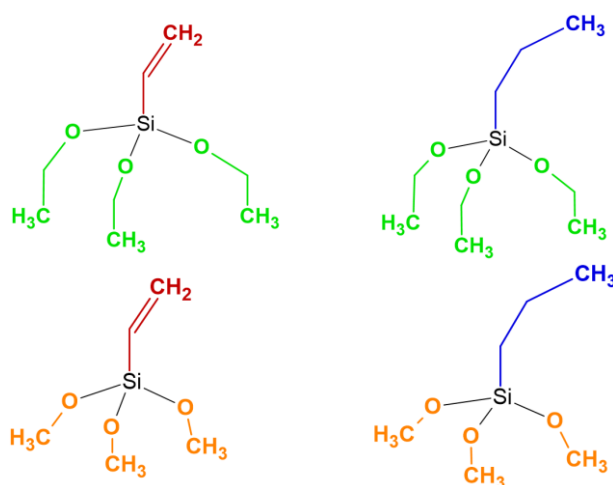
The heat of adsorption was found to increase with ACN content up to a level where it decreases again. This behaviour was associated with the increase of the chain rigidity that would restrain the chain adsorption by reducing its conformations (figure 39). Such effect would have different influences on silicas and CBs depending on the topography of their adsorption active sites.



# CHAPITRE IV – LA SILICE : MODIFICATION CHIMIQUE DE SA SURFACE ET CARACTERISATION

Dans ce chapitre, nous allons modifier et caractériser la chimie de surface d'une de nos deux silices, la silice VN2. Une fois la modification étudiée, nous verrons dans le chapitre suivant son effet sur les propriétés d'adsorption du HNBR et sur son renforcement.

Le but final étant d'étudier l'effet de la transformation de la nature hydrophile de la silice par traitements chimiques sur les interactions charge-élastomère. Nous souhaitons pour cela modifier la surface hydrophile de la silice de deux manières. Premièrement en rendant simplement hydrophobe la surface par l'apport d'une fonction carbonée non réactive vis-à-vis de l'élastomère, et secondement en recouvrant la surface par une fonction réactive du point de vue du polymère. On peut parler dans ce dernier cas d'un agent de couplage. Les agents de couplage les plus connus sont les silanes. Notre choix se porte sur un n-propylsilane pour la fonction inactive et un vinylsilane pour la fonction réactive.



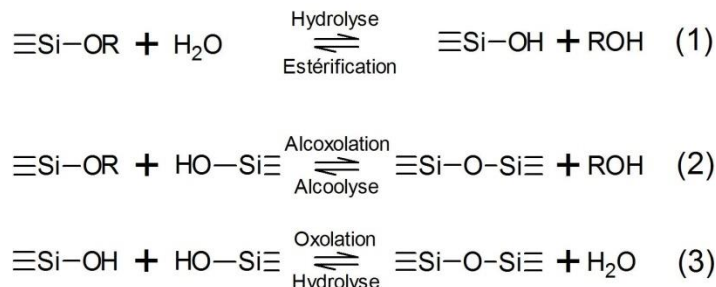
**Figure 1 : Organosilanes : triéthoxysilanes en haut, vinyltriéthoxysilane (VTEO) à gauche et n-propyltriéthoxysilane (PTEO) à droite ; triméthoxysilanes en bas, vinyltriméthoxysilane (VTMO) à gauche et n-propyltriméthoxysilane (PTMO) à droite**

Nous testerons également un mélange de ces deux fonctions. La fonction sélectionnée pour réagir avec les silanols de la silice est la fonction triéthoxyle. Par soucis de simplification, le n-propyltriéthoxysilane sera nommé PTEO, et le vinyltriéthoxysilane sera dénommé VTEO (figure 1). En parallèle, nous avons également étudié le greffage du n-propyltriméthoxysilane (PTMO) et du vinyltriméthoxysilane (VTMO).

## IV.1. REACTIONS DE SILANISATION – MODE OPERATOIRE

### IV.1.1. Réactions des trialkoxysilanes avec la silice

Nous rappelons dans la figure 2 les différentes réactions impliquées dans le processus de silanisation de la silice. Chacune des fonctions alcoyles (éthoxyle ou méthoxyle) du silane (VTEO, PTEO, VTMO ou PTMO) peut réagir directement avec un silanol de la silice par alcoxylation (réaction 2) pour former un pont siloxane entre la molécule du silane et la surface de la silice, tout en libérant une molécule d'alcool. Cependant, avant de réagir avec les silanols de la silice, les fonctions alcoyles du silane peuvent être hydrolysées par des molécules d'eau du milieu réactionnel (réaction 1) pour créer une fonction Si-OH et une molécule d'alcool. Le silane alors hydrolysé peut réagir avec un silanol de la surface par réaction d'oxolation (réaction 3), en libérant une molécule d'eau. Si les concentrations en silane et en eau dans le milieu réactionnel sont importantes, il est possible que le silane s'autocondense et ne réagisse pas avec les silanols de la silice. Afin de limiter ce processus, nous allons travailler dans un solvant organique (xylène). Les seules molécules d'eau du système seront donc celles présentes en surface de la silice. Ceci peut donc favoriser la réaction 1 en surface de la silice, puis la réaction 3 entre les molécules de silane et les silanols de la silice.



**Figure 2 : Réaction d'hydrolyse (1) et réactions de condensation (2) et (3) des organosilanes [1]**

### IV.1.2. Protocole de greffage des silanes sur la silice VN2

Cette section décrit le protocole observé pour la modification de surface de la silice VN2. La réaction de silanisation est effectuée dans un ballon bicol, le deuxième col étant utilisé pour l'injection du silane dans le mélange réactionnel. La taille du ballon bicol est choisie en fonction de la quantité de silice finale modifiée que l'on souhaite obtenir. En effet, nous souhaitons faire des mélanges massiques pour la silice modifiée à l'aide des silanes VTEO et PTEO aux taux de silanisation les plus importants, ainsi que le mélange des deux silanes. Pour ces échantillons, nous modifierons 30 grammes de silice VN2 dans un ballon de 1 l. Pour les autres échantillons, nous nous limiterons à une modification d'environ 3 grammes de silice dans un ballon de 100 ml. Dans ce protocole, nous avons fait le choix d'utiliser la silice telle qu'elle a été reçue, sans faire de traitement thermique qui aurait permis de la déshydrater.

Une olive magnétique est placée dans le ballon. La silice est pesée directement dans le ballon. Ensuite, on y ajoute le solvant de synthèse par pesée. Le solvant choisi est un mélange de xylènes dont la température d'ébullition est de 137-144 °C. Le ballon est mis sous un réfrigérant puis placé dans un bain d'huile muni d'une agitation magnétique et d'une thermorégulation. Le bain d'huile est réglé à 120 °C. Une fois la température de consigne atteinte, on attend 45 minutes afin de s'assurer que la température du mélange réactionnel soit bien homogène.

Une fois que le délai de 45 minutes est passé, on injecte la quantité désirée de silane goutte-à-goutte dans le ballon à l'aide d'une seringue. Le silane a préalablement été prélevé du flacon et pesé dans un tube à essai dans une boîte à gant mise sous atmosphère d'azote. Le tube à essai est scellé à l'aide d'un septum. Le prélèvement du silane sous azote et l'injection au goutte-à-goutte permet de limiter la réaction 1 de la figure 2 avec l'eau présente dans l'air ambiant. On limite ainsi l'homocondensation du silane avant l'injection dans le réacteur.

On laisse la réaction à 120 °C pendant 3 heures. Après ce délai, le mélange du ballon est filtré (Büchner). La poudre ainsi récupérée est séchée sous sorbonne au moins une nuit, puis est extraite dans le dichlorométhane par soxhlet une journée (au moins 8 heures). L'extraction permet d'éliminer tout silane n'ayant pas réagi avec la surface. Finalement, la poudre est séchée sous vide à 70 °C dans l'étuve à vide pendant 2 journées (environ 2x 10 h). Les échantillons sont alors préservés de toute humidité par un stockage dans un dessiccateur.

Les concentrations de silane utilisées lors de la réaction de silanisation sont exprimées en "phf", de l'anglais « *parts per hundred parts of filler* ». Cela signifie par exemple qu'une valeur de 2 phf correspond à 2 grammes de silane pour 100 grammes de silice. Pour les deux silanes, nous ferons des modifications de la silice VN2 avec les concentrations de 4, 8 et 12 phf. Pour le PTEO, nous ferons également une modification à environ 13 phf afin d'avoir une concentration molaire équivalente à la silice VN2 modifiée au VTEO à 12 phf. Nous souhaiterions également étudier un échantillon présentant des fonctions réactives (vinyles) mais dont les silanols résiduels soient désactivés par l'ajout de fonctions non-réactives (propyles). Dans ce but, nous préparerons un échantillon de silice VN2 modifiée par le VTEO dans une première étape. Ensuite, nous traiterons cet échantillon par le PTEO. Afin d'être certain qu'il soit toujours possible de greffer du PTEO après le VTEO, dans nos conditions expérimentales, nous avons sélectionné une concentration initiale en VTEO de 4 phf. Dans la deuxième étape, la concentration de PTEO utilisée sera de 13 phf. Les différentes concentrations sont présentées dans le tableau 1.

Dans la suite de ce chapitre, nous nommerons par soucis de simplification les mélanges à base de VTEO et de PTEO d'après les concentrations exprimées en phf (par exemple Silice VN2 + PTEO 13 phf). Cependant, les graphes en fonctions de la concentration seront toujours présentés avec la concentration exprimée en mol/g de silice brute.

Echantillon	Concentration dans le mélange réactif	Concentration dans le mélange réactif
	phf	mol/g de silice brute
Silice VN2 + <b>VTEO</b>	4,0	$2,10.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>VTEO</b>	8,0	$4,20.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>VTEO</b>	12,0	$6,31.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>VTMO</b>	9,3	$6,30.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>PTEO</b>	4,0	$1,94.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>PTEO</b>	8,0	$3,88.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>PTEO</b>	12,0	$5,82.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>PTEO</b>	13,0	$6,31.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>PTMO</b>	10,4	$6,31.10^{-4}$
Silice VN2 + <b>VTEO + PTEO</b>	4,0 puis 13,0	$2,10.10^{-4}$ puis $6,31.10^{-4}$

**Tableau 1 : Concentrations des silanes utilisés dans le milieu réactionnel exprimées en phf et en mol/g de silice brute.**

Par soucis d'amélioration de la compréhension du contenu de ce chapitre, nous allons présenter d'abord l'ensemble des résultats de chacune des techniques de caractérisation pour les échantillons de silice modifiés par le VTEO, le PTEO, le VTMO et le PTMO. L'échantillon de silice VN2 modifiée successivement par le VTEO puis le PTEO fera l'objet d'un point particulier. Les méthodes de caractérisation en question sont la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique, l'analyse élémentaire, la RMN solide du  $^{29}\text{Si}$  ainsi que la thermodésorption programmée et couplée à la spectrométrie de masse TPD-MS.

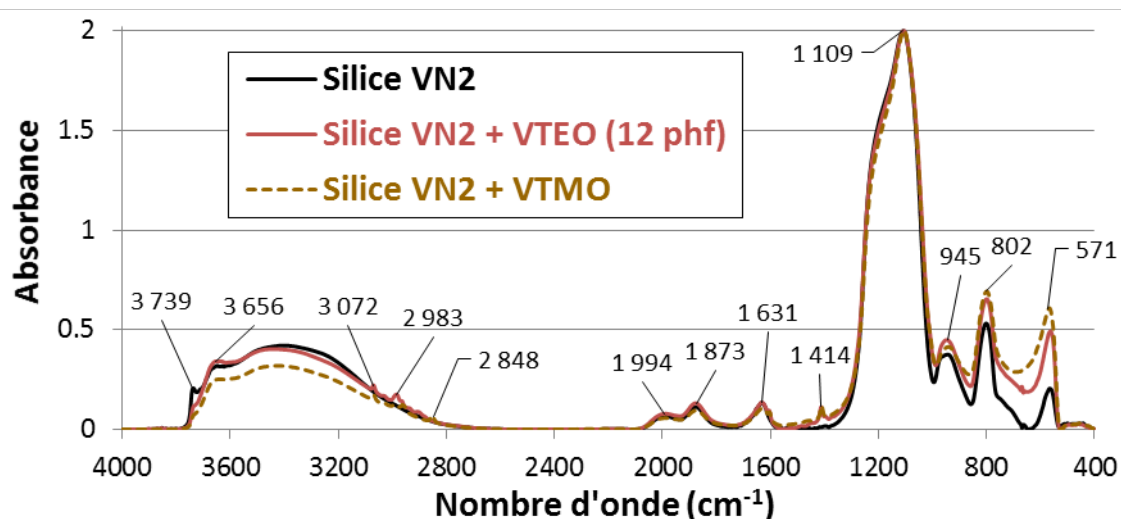
## IV.2. CARACTERISATION DE LA SILANISATION

### IV.2.1. Spectroscopie infrarouge

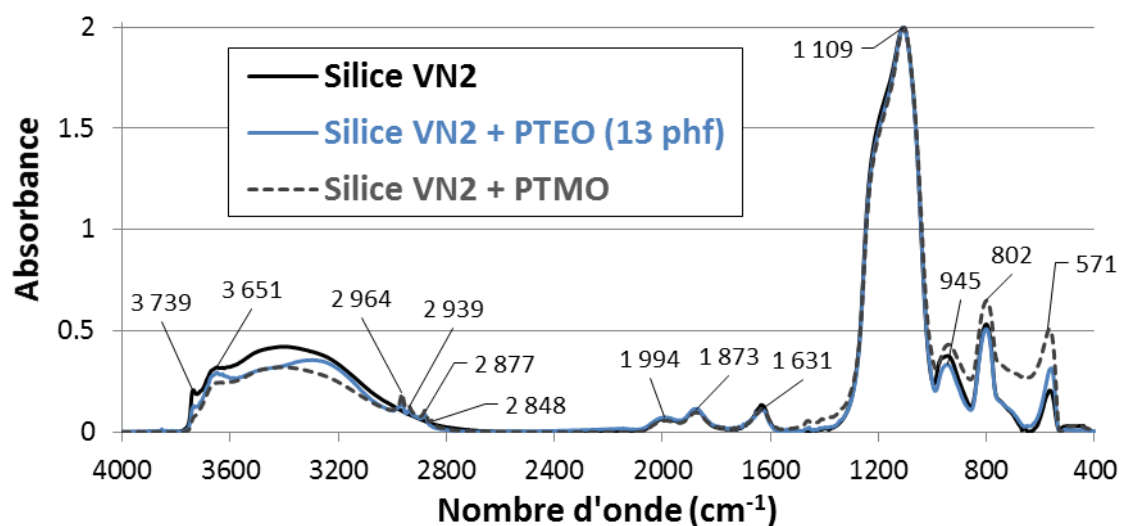
Les échantillons de silice VN2 modifiées ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La technique retenue est la réflexion diffuse (DRIFTS), assez simple d'utilisation dans le cadre des poudres, même si les mesures quantitatives ne sont pas possibles contrairement à la mesure en transmission. Le protocole suivi est identique aux échantillons de silice non modifiée (voir chapitre II.1.3.6).

Les figures 3 et 4 comparent avec la silice non modifiée les spectres IRTF en absorbance des échantillons de silice VN2 modifiée respectivement par le silane vinyle (VTEO à 12 phf et VTMO), et par le silane propyle (PTEO à 13 phf et PTMO). L'ensemble des spectres a été normalisé à partir du massif le plus intense à environ  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Les différents pics présents soit sur l'ensemble des échantillons avant et après silanisation, soit uniquement après silanisation sont regroupés et attribués dans le tableau 2. La forme globale du massif à  $2800$  à  $3780\text{ cm}^{-1}$  provenant de l'élongation des silanols et des molécules d'eau, dépend fortement de l'eau physisorbée ce qui peut expliquer les différences entre les différents échantillons.





**Figure 3: Spectres IRTF en réflexion diffuse; Silice VN2 non modifiée (noir), silice VN2 silanisée avec le VTEO (rouge) et silice VN2 silanisée avec le VTMO (violet)**



**Figure 4: Spectres IRTF en réflexion diffuse; Silice VN2 non modifiée (noir), silice VN2 silanisée avec le PTEO (bleu) et silice VN2 silanisée avec le PTMO (orange)**

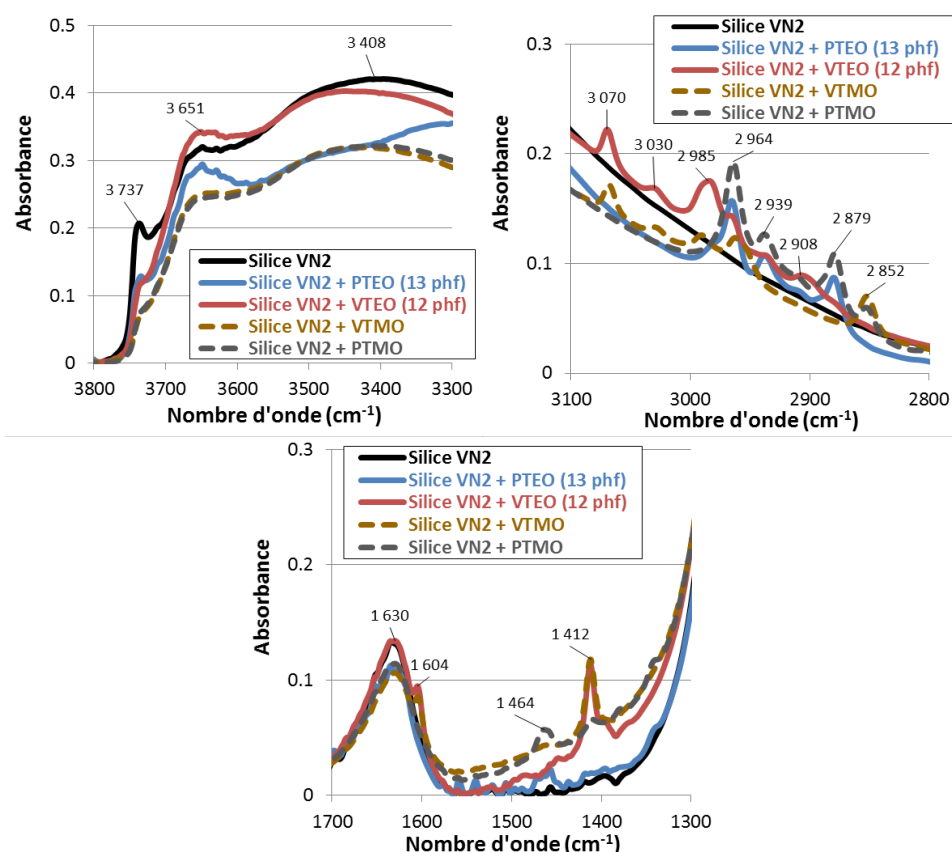
Les principales différences apportées par le greffage de silane sont visibles sur les agrandissements des spectres présentés dans la figure 5.

La première différence notable après silanisation de la silice est la diminution globale du massif entre 2800 et 3780  $\text{cm}^{-1}$ . Cette diminution peut être attribuable à la baisse de l'eau physisorbée due au fait que la silice silanisée légèrement hydrophobe par rapport à la silice non traitée. On note également dans cette zone la baisse significative du pic fin à 3739  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des groupements Si-OH isolés, et ce quelque-soit le silane. Ceci est en accord avec la consommation des hydroxyles de la silice après réaction des molécules de silane.

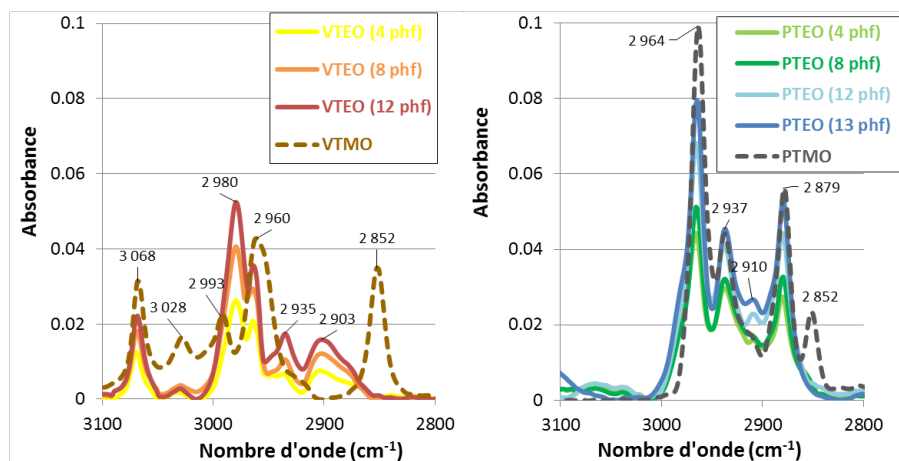
pics, bandes ou massif (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Echantillons concernés
571	-	tous
802	Si-O-Si, élongation symétrique	tous
945	Si-OH	tous
1109 (+ épaulement 1180-1200)	Si-O-Si, élongation asymétrique	tous
1350-1500	CH, déformation	VTEO, VTMO, PTEO, PTMO
1412	CH vinyle, déformation	VTEO, VTMO
1464	CH propyle, déformation	PTEO, PTMO
1605	C=C vinyle, élongation	VTEO, VTMO
1631	H-O-H, déformation	tous
1873	-	tous
1994	-	tous
2800-3780	silanols + eau physisorbée, élongation	tous
2852	CH méthoxyle, élongation	VTMO, PTMO
2879	CH propyle, élongation	PTEO, PTMO
2900-2910	CH éthoxyle, élongation	VTEO, PTEO
2935	CH, élongation	VTEO, VTMO, PTEO, PTMO
2960-2964	CH, élongation	VTEO, VTMO, PTEO, PTMO
2980, 2993	CH vinyle, élongation	VTEO, VTMO
3028	CH <sub>2</sub> vinyle	VTMO, VTEO
3069	CH <sub>2</sub> vinyle, élongation asymétrique	VTEO, VTMO
3450-3530	silanols vicinaux (liés), élongation	tous
3651	silanols internes, élongation	tous
3739	silanols isolés, élongation	tous

**Tableau 2 : IRTF – Attribution des différents pics pour les échantillons de silice VN2 avant et après silanisation [2–9]**

Les quatre silanes, VTEO, VTMO, PTEO et PTMO, apportent à la silice VN2 des pics notamment dans la région allant de 2800 à 3100 cm<sup>-1</sup>. Ces pics correspondent à l'élongation des différents groupements CH [9]. La déformation des groupements CH des silanes donnent également un groupe complexe de bandes vers 1350-1500 cm<sup>-1</sup>. Pour les silanes vinyliques, nous pouvons effectivement observer un pic à 1412 cm<sup>-1</sup>. Blume *et al.* [4] observe également ce groupe de bandes dans le cas d'une silice greffé par du PTEO. Cependant, ce pic est tout simplement absent pour tous nos échantillons modifiés par les silanes propyliques. L'élongation de la double liaison C=C du vinyle dans le VTEO et le VTMO donne un pic fin à 1605 cm<sup>-1</sup>.

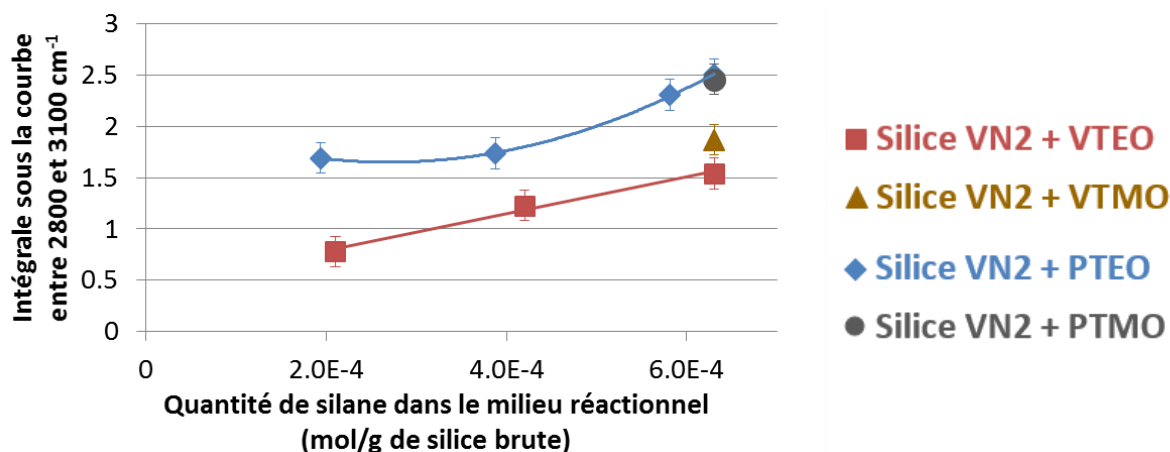


**Figure 5: Spectres IRTF en réflexion diffuse (différents agrandissements); Silice VN2 non modifiée (noir), silice VN2 modifiée avec le silane vinyle (VTEO en rouge et VTMO en marron) et avec le silane propyle (PTEO en bleu et PTMO en gris)**



**Figure 6: Spectres IRTF en réflexion diffuse; Soustraction des spectres des échantillons silanisés avec le spectre de la silice non silanisée. Agrandissement de la zone 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons silanisés VTEO et de la zone 3025-2800  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons silanisés PTEO**

La figure 6 présente, pour les échantillons de silice silanisée avec les vinylsilanes (VTEO et VTMO) à gauche et avec les propylsilanes (PTEO et PTMO) à droite, la région 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$  des différents spectres, en fonction du taux de greffage, auxquels nous avons retranché le spectre de la silice VN2 non modifiée. Nous pouvons observer sur les deux graphes que l'intensité des pics augmente avec la quantité de silane introduit dans le mélange réactionnel (4 à 13 phf). Ceci est confirmé par la figure 7 qui présente l'intégration des spectres de la figure 6 entre 2800 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du taux de silane dans le mélange réactionnel.



**Figure 7: Intégration des spectres des échantillons silanisés avec le VTEO (rouge) et avec le PTEO (bleu) après soustraction du spectre de la silice non silanisée. L'intervalle d'intégration est 3100-2800 cm<sup>-1</sup>.**

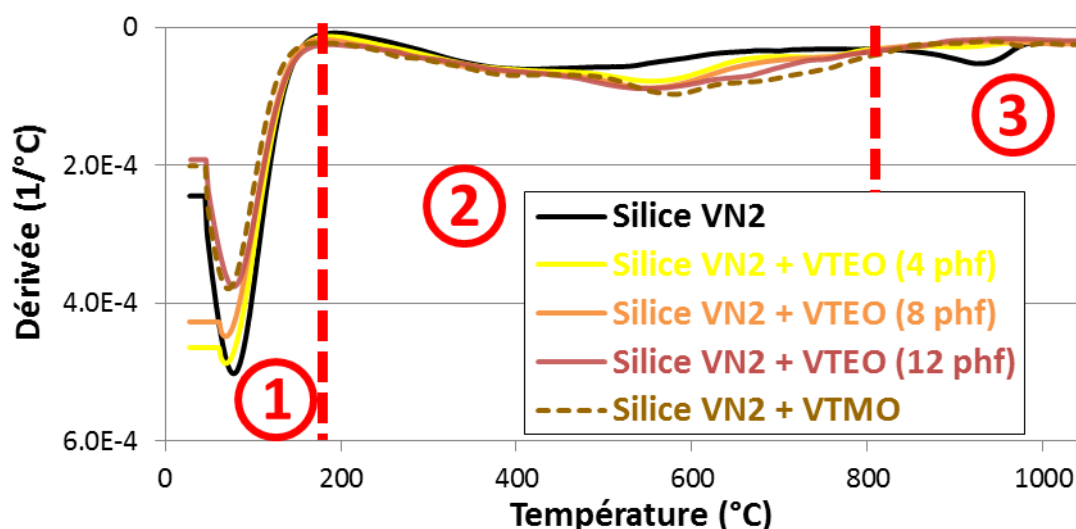
D'après cette analyse par spectroscopie infrarouge, nous avons donc confirmation de la présence effective de silane, aussi bien les silanes vinyliques (VTEO et VTMO) que les propyliques (PTEO et PTMO) sur la silice VN2. Il ne s'agit cependant pas d'une preuve de greffage, c'est-à-dire de l'existence de liaisons chimiques entre ces fonctions relatives aux silanes et la silice, même si cela semble être le cas étant donné l'étape d'extraction par le dichlorométhane effectuée après la réaction et sensée éliminer tout silane n'ayant pas réagi avec la surface. Nous en aurons toutefois la confirmation par les autres techniques dont la RMN du solide du <sup>29</sup>Si. La présence de silane greffé est quantitativement plus importante lorsque l'on augmente la quantité de silane dans le mélange réactionnel (figure 7). Cependant, il est à rappeler que tous les silanes utilisés sont à l'origine trifonctionnels (fonction triéthoxyle ou triméthoxyle). Dans le milieu réactionnel, un équilibre prend place entre les réactions d'hydrolyse-estérification (réaction 1 de la figure 2) et les réactions d'alcoxolation-alcoololyse (réaction 2). Ainsi, puisque que l'on n'élimine pas l'alcool en cours de réaction, il est fort probable qu'à la fin de la réaction de silanisation, des fonctions alcoxyles (éthoxyle ou méthoxyle) résiduelles doivent subsister à la surface de la silice. Ces groupements alcoxyles résiduels contribuent, via leurs groupements -CH, aux bandes dans la région 2800-3100 cm<sup>-1</sup>. Il est donc impossible, via la seule spectroscopie infrarouge, de déterminer clairement la nature du greffage, c'est-à-dire le nombre de molécules de silane greffées ainsi que le teneur en groupements alcoxyles résiduels.

#### IV.2.2. Analyse thermogravimétrique

Nous avons déterminé par thermogravimétrie la perte de masse des échantillons de silice modifiée sous flux d'azote (100 ml/min) dans une gamme de température allant de 30 à 1050 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Pour la silice VN2 sans silane, nous avons analysé la silice telle que reçue, ainsi que la même silice après un traitement identique aux échantillons silanisés (dispersion et chauffage dans le xylène à 120 °C, puis extraction dans le dichlorométhane et séchage sous vide), mais sans ajout de silane.

### IV.2.2.1. Comparaison des courbes DTG

Il a été vérifié, tout d'abord, que le traitement de la silice dans le xylène (essais à blanc) n'a pas d'effet particulier sur les thermogrammes DTG.

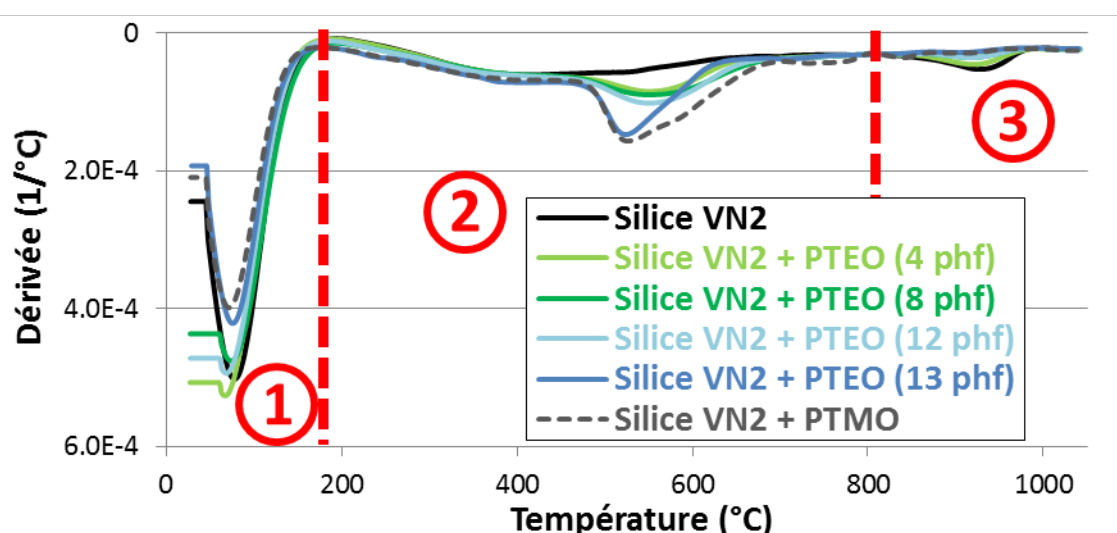


**Figure 8: Analyse thermogravimétrique sous azote (100 ml/min) de 30 à 1050 °C (10 °C/min), courbes DTG. Echantillons de silice VN2 non modifiée et modifiée avec le vinyltriéthoxysilane**

Les figures 8 et 9 présentent respectivement les échantillons de silice VN2 silanisées par les vinylsilanes (VTEO et VTMO) et par les propylsilanes (PTEO et PTMO) en comparaison de la silice VN2 non modifiée.

D'après ces deux figures, nous pouvons suivre les trois intervalles de température définis en chapitre II.2.3.1. Il semble que l'amplitude du pic de désorption d'eau physisorbée décroisse avec le traitement de silane. Ceci est en accord avec une silice devenue de plus en plus hydrophobe et retenant de ce fait de moins en moins d'eau à sa surface. Une seconde hypothèse pourrait être que les silanes ont réagi avec l'eau physisorbée de la silice pour s'hydrolyser dans le milieu réactionnel. Pour la zone 2, on note une augmentation de la perte de masse après silanisation (la courbe DTG s'éloigne de 0). Cette perte de masse semble augmenter avec le taux de silane introduit dans le milieu réactionnel. Si l'on compare la perte de masse entre les silanes vinyliques et propyliques, la perte de masse apparaît plus localisée (entre 400 et 700 °C) (avec même un pic à 500-550 °C) pour le PTEO que pour le VTEO (entre 350 et 800 °C). Nous assumons donc que les greffons de silane se dégradent thermiquement dans cette deuxième zone de température. Comme déjà signalé auparavant (voir chapitre I.1.2.2.b), malgré un vif débat dans la littérature, la température frontière entre la déshydratation et la déshydroxylation de  $190 \pm 10$  °C reste vraie pour des échantillons variés de silice possédant des caractéristiques structurales différentes. [10]. Il nous semble donc approprié de définir la séparation entre les zones 1 et 2 à cette température de 190 °C. Dans la zone 3, on note que la surface du pic de la DTG, et donc la perte de masse de l'échantillon, est inférieure après le traitement aux silanes. Cette évolution correspond à la condensation des derniers silanols de la silice. En effet, la réaction de silanisation passe par la consommation

des silanols de la silice. On rappelle que selon Zhuravlev [10], lorsque la concentration en silanols diminue à haute température, la condensation de deux -OH pour former une molécule d'eau se fait par migration désordonnée des protons à la surface, dont le mécanisme n'est pas totalement élucidé. Parallèlement, l'énergie d'activation de la désorption d'eau dans ce dernier domaine augmente du fait de l'éloignement des silanols isolés. Il aurait pu être intéressant de vérifier par analyse IR la présence du pic fin à  $3739\text{ cm}^{-1}$ , lié à ces silanols isolés, après une ATG jusqu'à 820 et 1050 °C.



**Figure 9: Analyse thermogravimétrique sous azote (100 ml/min) de 30 à 1050 °C (10 °C/min), courbes DTG. Echantillons de silice VN2 non modifiée et modifiée avec le n-propyltriéthoxysilane**

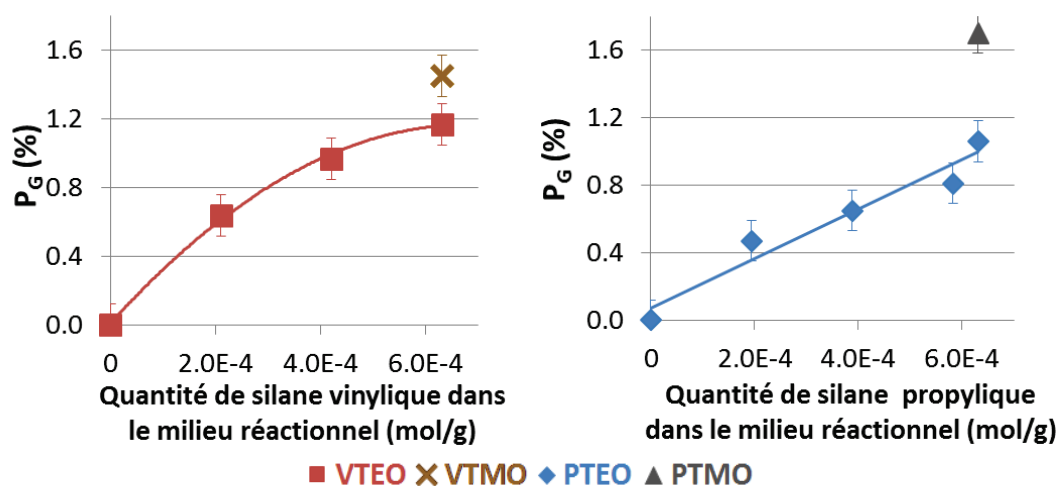
#### IV.2.2.2. Etude de la perte de masse liée aux greffons organiques

La perte de masse mesurée entre 190 et 820 °C est rapportée à la masse de l'échantillon à 190 °C. Afin d'estimer la perte de masse liée uniquement aux greffons de silane, nous soustrayons à la perte de masse de chaque échantillon silanisé la perte de masse de la silice non modifiée. La perte de masse liée aux greffons de silane ( $P_G$ ) se calcule donc selon l'équation 1.

$$P_G = 100 \times \left( \frac{m_G^{820}}{m_G^{190}} - \frac{m_B^{820}}{m_B^{190}} \right)$$

**Équation 1**

où  $m_G^{820}$  et  $m_G^{190}$  sont respectivement la masse à 820 et 190 °C de l'échantillon silanisé (greffé), et où  $m_B^{820}$  et  $m_B^{190}$  sont respectivement les masses aux mêmes températures de l'échantillon de silice VN2 non silanisée (brute) traitée au xylène.



**Figure 10: Perte de masse  $P_G$  liée aux greffons de silane pour les échantillons de silice VN2 modifiée avec les silanes vinyliques (à gauche) et avec les silanes propyliques (à droite), en fonction du taux initial de silane dans le milieu réactionnel.**

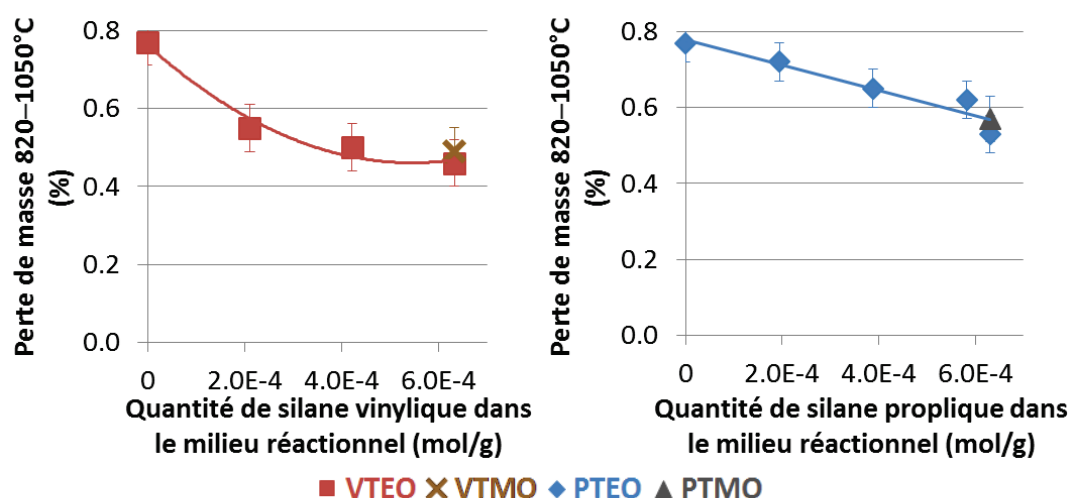
La figure 10 présente la perte de masse liée au silane  $P_G$  en fonction de la quantité de silane mise en jeu dans le milieu réactionnel. On constate pour les deux triéthoxysilanes (VTEO et PTEO) une augmentation de la quantité de greffons organiques à la surface de la silice VN2. Cependant, dans le cas du silane VTEO, l'augmentation paraît suivre une loi polynomiale avec un effet de saturation, ce qui ne semble pas être le cas du silane PTEO, où la tendance est plus linéaire.

On peut noter également que les triméthoxysilanes présentent des pertes  $P_G$  plus importantes que les triéthoxysilanes, à concentration initiale équivalente.

Nous signalons qu'il est impossible de comparer quantitativement les vinylosilanes et les propylsilanes étant donné la masse plus importante du greffon propylique par rapport à celle du greffon vinylique, ainsi que la non-précision des nombre de groupements alkoxys qui ont réagis avec les silanols de surface.

#### IV.2.2.3. Etude de la perte de masse liée aux silanols au-delà de 820 °C

Bien que la perte des silanols résiduels de la zone 3 ne représente pas l'intégralité des silanols des échantillons de la silice, il serait intéressant d'étudier l'évolution de la perte de masse concernant cette partie.



**Figure 11: Pertes de masse entre 820 et 1050 °C pour les échantillons de silice VN2 modifiée avec les silanes vinyliques (à gauche) et avec les silanes propyliques (à droite), en fonction du taux initial de silane dans le milieu réactionnel.**

La figure 11 présente en fonction de la quantité de silane introduit dans le milieu réactionnel, la perte de masse des différents échantillons entre 820 et 1050 °C rapportée à la masse à 190 °C. On observe cette fois-ci une diminution de la perte de masse en fonction de la concentration en silane avec un plateau de saturation pour le VTEO non observé pour le PTEO.

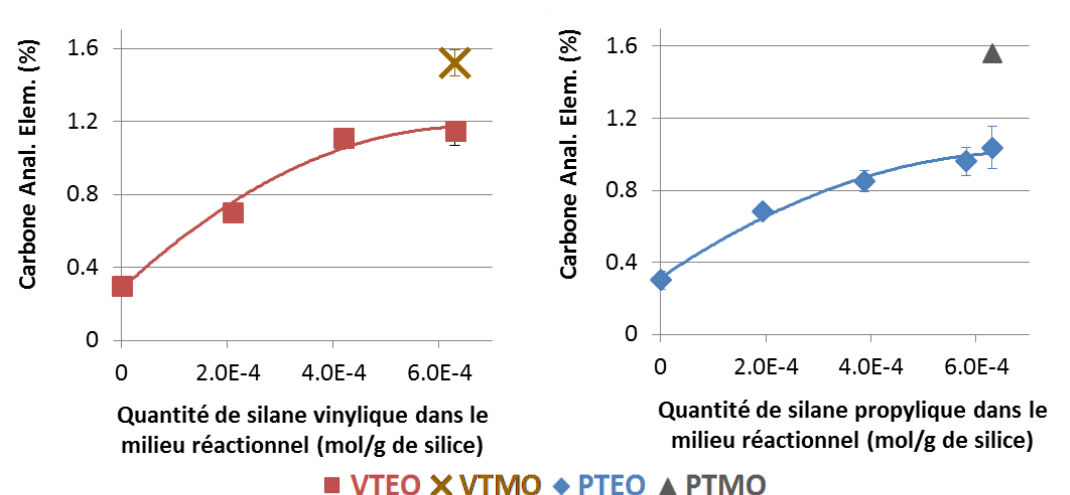
Finalement, tout comme l'analyse par spectroscopie infrarouge, il nous est impossible ici de connaître qualitativement et quantitativement le greffage, à savoir le nombre de molécules de silane greffées à la surface, ainsi que le nombre de groupements alcoxyles résiduels. En effet, les pertes de masses organiques concernent tout autant les groupes vinyliques et propyliques que les groupes alcoxyles.

### IV.2.3. Analyse élémentaire du carbone

Nous avons analysés nos différents échantillons silanisés par analyse élémentaire du carbone, afin de remonter au taux de greffage organique. Les échantillons ont été analysés par le Département Service Central d'Analyse (SCA) de l'Institut des Sciences Analytiques – UMR 5280 – CNRS à Solaize, tout comme les échantillons de HNBR dans le chapitre II.1.2.1. Les résultats sont présentés dans la figure 12.

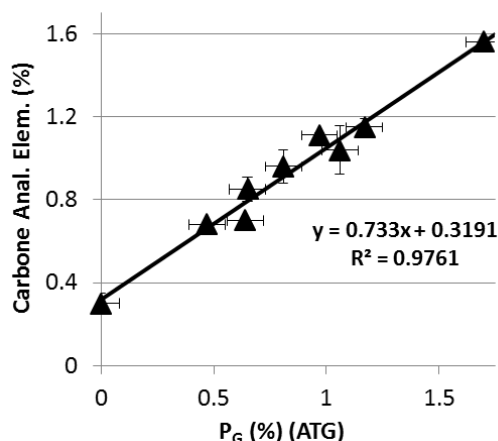
D'après cette figure, on obtient une élévation du taux de carbone selon une loi polynomiale pour les silanes VTEO et PTEO. On note également que le taux de carbone est inférieur dans le cas du PTEO, sur toute la gamme. Si l'on considère un taux de groupements alcoxyles résiduels équivalent des deux silanes avec la silice VN2, cela signifie qu'il y a nettement moins de molécules de PTEO greffées par rapport au VTEO, rappelons qu'il y a trois atomes de carbone dans la fonction propylique par rapport aux deux atomes de carbone de la fonction vinylique.





**Figure 12: Evolution du taux de carbone estimé d'après l'analyse élémentaire des échantillons de silice VN2 modifiée avec les silanes vinyliques (à gauche) et avec les silanes propyliques (à droite).**

Concernant le PTMO et le VTMO, les taux de carbone sont plus importants (autour de 1,6 %) par rapport au VTEO et au PTEO à concentration initiale équivalente. Ceci reste en accord avec les pertes de masses  $P_G$  données par l'analyse thermogravimétrique, indépendamment de la nature du silane, comme le montre la figure 13 qui présente les taux de carbone mesurés par analyse élémentaire en fonction de la perte  $P_G$ .



**Figure 13 : Taux de carbone mesuré par analyse élémentaire en fonction de la perte de masse  $P_G$  calculée par analyse thermogravimétrique**

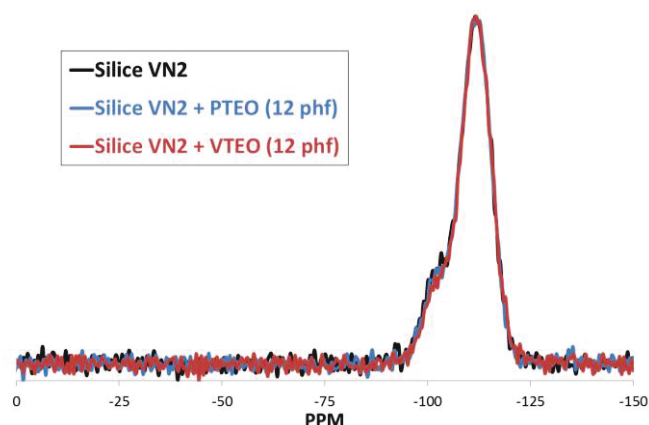
Encore une fois, nous n'avons toujours pas d'image claire du greffage de silane, c'est-à-dire du taux de recouvrement de la silice par les molécules de silane ainsi que du taux de groupements alcoyles résiduels.

## IV.2.4. Spectroscopie RMN

Nous avons tenté de caractériser le greffage de silane sur nos échantillons de silice via la spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$ , sur un spectromètre AVANCE II 300 MHz de Bruker, opérant à  $B_0 = 7,1 \text{ T}$  (fréquence de Larmor  $\nu_0(^{29}\text{Si}) = 59,62 \text{ MHz}$ ) et équipé d'une sonde de 7mm. Tout comme dans le chapitre II.1.3.5 pour l'analyse de la silice non modifiée, nous avons utilisé la rotation à angle magique avec découplage des protons (MAS-DEC) ainsi que couplée à la polarisation croisée (CP-MAS). Les paramètres d'acquisition des spectres sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre II. Les spectres RMN obtenus ont été traités par le logiciel TopSpin de Bruker (traitement de phasage et de ligne de base) et ont été déconvolués à l'aide du logiciel DMfit [11], dans le but de déterminer les proportions de chaque espèce.

### IV.2.4.1. RMN en MAS-DEC

La figure 14 présente les spectres RMN en MAS-DEC pour les échantillons de silice VN2 non modifiée et modifiée par le silane PTEO (12 phf) et par le silane VTEO (12 phf). Les spectres ont été acquis avec un angle d'impulsion de  $\pi/6$  d'une durée de  $2,1 \mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 80 s. La vitesse de rotation du rotor est réglée à 5000 Hz. Le nombre de spectres accumulés est de l'ordre de 1100, ce qui correspond à une durée d'acquisition d'environ 24 heures. D'après ce graphe, nous pouvons observer que le greffage de silane n'affecte pas particulièrement l'allure du spectre RMN. En effet, pour l'ensemble des échantillons présentés ici, seuls les deux mêmes pics peuvent être observés, le plus intense à -111 ppm et le moins intense à -102 ppm. Pour rappel, en RMN du  $^{29}\text{Si}$ , pour nommer les atomes de silicium, on utilise habituellement la terminologie  $\text{Q}^n$  (voir figure 8 du chapitre I) [12]. L'indice  $n$  est égal au nombre d'oxygènes pontant ( $\text{SiO}-$ ) liés au silicium central. Ainsi, les atomes de silicium ne possédant pas de groupements hydroxyles ( $\text{Q}^4$ ) constituent les atomes de cœur de la silice. Les autres atomes de silicium peuvent soit être porteur d'un groupement silanol (silanol simple) ( $\text{Q}^3$ ), soit de deux (silanols géminés ou silanediols) ( $\text{Q}^2$ ). Le pic à -111 ppm est attribué aux espèces siloxanes  $\text{Q}^4$ , et le second pic à -102 ppm est attribué aux espèces  $\text{Q}^3$ . Par contre, il n'y a pas de pic à -92 ppm correspondant aux espèces  $\text{Q}^2$ . En outre, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  en MAS-DEC ne nous permet pas de juger du greffage quelconque d'organosilanes à la surface de la silice. Ceci est dû à la faible sensibilité de la méthode (il est à rappeler que l'abondance naturelle de l'isotope 29 du silicium n'est que de 4,67 %). De ce fait, nous allons favoriser la méthode CP-MAS sur l'ensemble des échantillons, puisque le transfert d'une partie de l'aimantation des spins abondants ( $^1\text{H}$ ) vers les spins plus rares ( $^{29}\text{Si}$ ) via l'interaction dipolaire  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  permet d'avoir une bien meilleure sensibilité, même si malheureusement on perd l'aspect quantitatif.

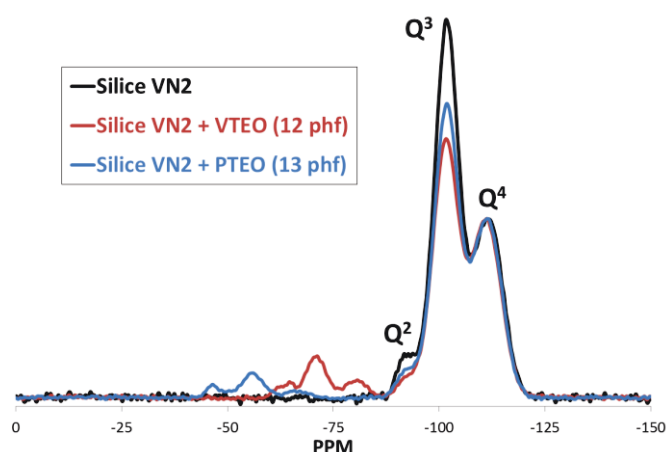


**Figure 14: Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  en MAS-DEC des échantillons de silice VN2 non modifiée, et silanisées par le VTEO et le PTEO.**

#### IV.2.4.2. RMN en CP-MAS

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  en CP-MAS de la silice VN2 non modifiée, de la silice traitée par le VTEO (12phf) et enfin par le PTEO (13 phf), sont présentés dans la figure 15. Les spectres ont été normalisés par rapport au pic à -111 ppm correspondant aux espèces  $\text{Q}^4$ . L'acquisition de ces spectres a été effectuée avec un angle d'impulsion de  $\pi/2$  d'une durée de 4,05  $\mu\text{s}$ , un temps de contact de 8 ms, et un temps de recyclage de 6 s. Le temps de recyclage en CP-MAS a été défini par la séquence inversion-récupération pour calculer les  $T_1(^1\text{H})$  avec  $d_1=5 \times T_1(^1\text{H})$ . Le nombre de spectres accumulés est d'environ 14000 (24 h) pour l'ensemble des échantillons. Comme le montre la figure 15, le rapport signal sur bruit est largement avantage dans le cas des mesures en CP-MAS par rapport au MAS-DEC.

Cette fois-ci, grâce à la meilleure sensibilité des mesures en CP-MAS, en plus des espèces  $\text{Q}^4$  et  $\text{Q}^3$ , nous pouvons observer et identifier les espèces  $\text{Q}^2$  (silanols géminés) à environ -92 ppm.



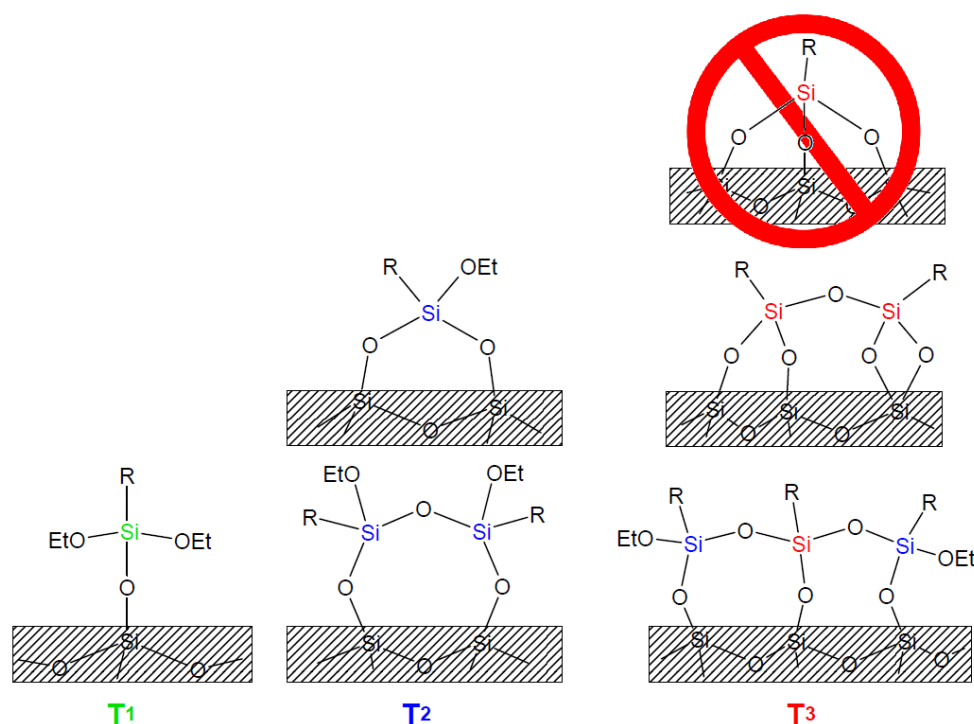
**Figure 15: Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  en CP-MAS des échantillons de silice VN2 non modifiée, et silanisées par le VTEO et le PTEO.**

D'après les différents spectres, on peut noter que les pics  $Q^3$  et  $Q^2$  diminuent en intensité après greffage de silane. Ceci est tout à fait en accord avec la consommation des silanols (simples et géminés) pendant l'étape de silanisation. Comme nous allons le voir par après, la diminution en intensité de ces pics dépend de la nature du silane et de la quantité mise en jeu dans le milieu réactionnel.

#### IV.2.4.2.a. Structure des greffons : conséquence sur les spectres RMN

Les spectres RMN des silices silanisées présentent également des pics dans la zone allant de -40 à -90 ppm. Ces pics sont caractéristiques des organosilanes, ce qui prouve que la surface de la silice a été chimiquement modifiée. De manière analogue à la notation  $Q^n$  pour nommer les atomes de silicium de la silice, il existe une notation spécifique pour les atomes des organosilanes, selon la fonctionnalité de la molécule :  $M^n$ ,  $D^n$  ou  $T^n$ , respectivement pour un composé mono-  $R_3Si(OR')$ , di-  $R_2Si(OR')_2$  ou trifonctionnel  $RSi(OR')_3$  (n étant le nombre d'oxygènes pontants lié à l'atome central).

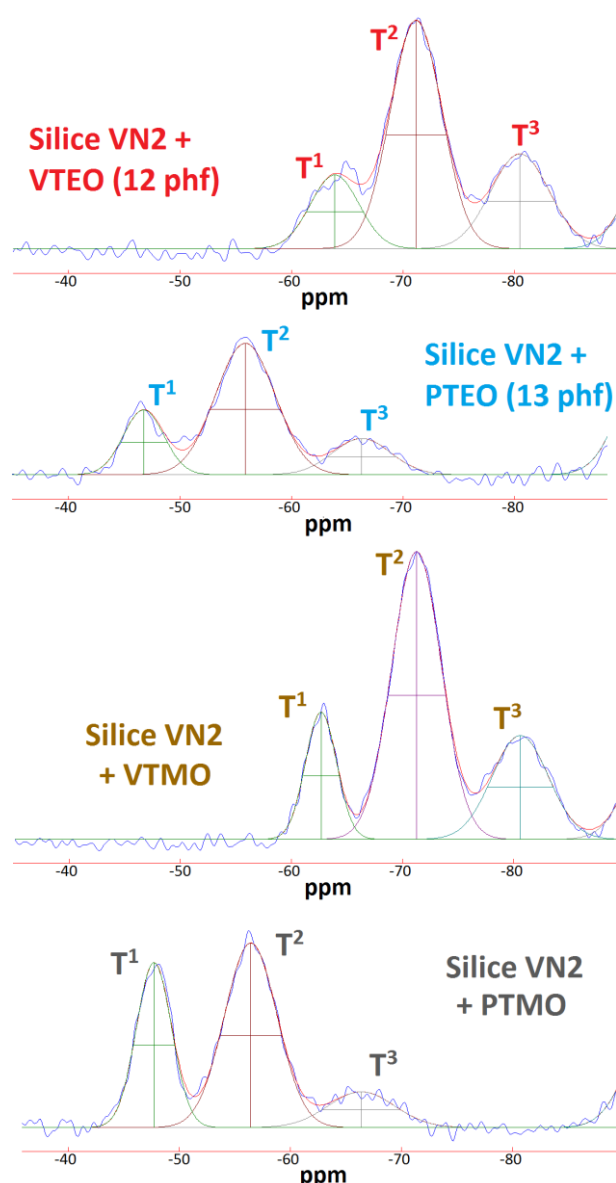
Dans notre cas, les silanes VTEO, PTEO, VTMO et PTMO sont des silanes trifonctionnels  $RSi(OC_2H_5)_3$ . Ils sont donc caractérisés par les espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ .



**Figure 16: Présentation des structures greffées obtenues à la surface de la silice dans le cas d'un triéthoxysilane**

La figure 16 présente les différentes structures que l'on peut théoriquement obtenir sur une silice après greffage d'un triéthoxysilane. Ceci reste bien évidemment valable pour tout alcoxyasilane. On peut y distinguer les trois espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ . L'atome de silicium de type  $T^1$  porte deux groupements éthoxy résiduels, celui de type  $T^2$  n'en porte qu'un seul, tandis que celui de type  $T^3$  n'en porte aucun. Les espèces de type  $T^2$  peuvent être obtenues par la réaction d'une molécule de silane directement avec deux silanols de la silice ou par la

condensation de deux molécules de silane préalablement greffées à la surface par chacune un silanol de la silice. Pour les siliciums de type  $T^3$ , il s'avère qu'il est, en réalité, impossible d'obtenir la structure du haut de la figure où une molécule de silane réagit directement avec trois silanols de la silice [13,14]. Ceci peut se justifier par l'hétérogénéité de la distribution des silanols de surface de la silice et par la très faible probabilité d'existence de trois silanols suffisamment proches les uns des autres permettant ainsi leur réaction avec une unique molécule de trialkoxysilane. La structure  $T^3$  s'obtient donc préférentiellement par l'association de deux ou trois molécules de silane préalablement attachées à la surface. De ce fait, on s'attend à ce que l'augmentation de la concentration en agent de couplage dans le milieu réactionnel conduise à l'accroissement de la densité de greffage (structures  $T^1$  et  $T^2$ ), ce qui tendrait à diminuer la distance entre les structures greffées voisines et à favoriser la condensation impliquant deux groupes alcoyles proches (structure  $T^3$ ).



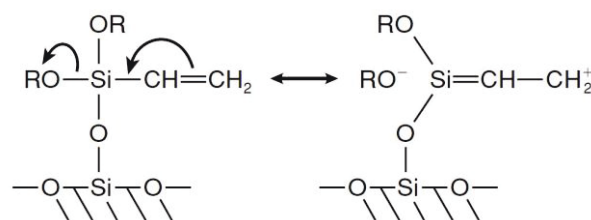
**Figure 17: Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  en CP-MAS des échantillons de la silice VN2 non modifiée, et de la silice silanisée par le VTEO, le PTEO, le VTMO et enfin le PTMO. Agrandissement de la zone de -40 à -90 ppm**

Afin d'observer un peu mieux les espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ , la figure 17 présente un agrandissement des spectres de la figure 15 dans la zone allant de -40 à -90 ppm. Les spectres des silices modifiées par les triméthoxysilanes sont aussi présentés.

La déconvolution des spectres dans cette zone nous a permis d'obtenir les trois pics correspondants aux espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  pour la silice silanisée avec le VTEO et pour la silice traitée avec le PTEO. Il est intéressant d'observer qu'il n'y a pas de correspondance dans le déplacement chimique des espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  entre le silane VTEO et le silane PTEO. En effet, pour le vinyltriéthoxysilane, les déplacements chimiques sont respectivement -64, -71 et -81 ppm pour les espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ , tandis que pour le PTEO, les déplacements chimiques sont respectivement -47, -56 et -66 ppm. Derouet *et al.* [14] trouve une différence similaire entre l'alcényltrialcoxysilane et le vinyltriéthoxysilane avec des déplacements chimiques à plus haut champ pour le dernier. Selon Derouet, le silane vinylique est stabilisé par mésomérie (figure 18). Les paramètres principaux de la déconvolution des spectres (déplacements chimiques, largeurs à mi-hauteur et surface des pics) sont regroupés dans le tableau 3.

Silane			Silice VN2	PTEO	PTEO	PTEO	PTEO	PTMO	VTEO	VTEO	VTEO	VTMO
Concentration silane initiale			0	4 phf	8 phf	12 phf	13 phf	10.4 phf	4 phf	8 phf	12 phf	9.3 phf
$Q^2$	$\delta$	ppm	-92.60	-92.40	-92.59	-92.40	-92.81	-92.69	-92.93	-92.84	-92.73	-92.85
	Aire	%	5.79	4.21	4.05	3.07	4.45	3.14	3.81	3.64	2.99	2.87
	largeur mi-hauteur	ppm	5.77	5.54	5.83	5.90	6.35	5.72	6.17	5.98	5.75	5.71
$Q^3$	$\delta$	ppm	-101.74	-101.91	-101.63	-101.65	-101.71	-101.60	-101.75	-101.74	-101.77	-101.76
	Aire	%	58.95	58.15	54.50	53.52	51.92	46.41	53.02	48.35	47.90	45.59
	largeur mi-hauteur	ppm	6.68	6.90	6.87	6.94	6.91	7.00	6.95	6.88	7.13	7.12
$Q^4$	$\delta$	ppm	-111.53	-111.27	-111.34	-111.45	-111.34	-111.25	-111.56	-111.58	-111.58	-111.39
	Aire	%	35.26	35.66	36.57	37.65	37.46	39.30	37.26	38.05	38.59	38.85
	largeur mi-hauteur	ppm	8.18	8.26	8.01	8.09	8.05	7.98	8.42	8.16	8.27	8.14
$T^1$	$\delta$	ppm	-	-	-47.13	-48.58	-46.76	-47.75	-65.12	-65.32	-64.85	-62.69
	Aire	%	-	-	0.84	1.12	1.29	3.62	1.15	3.10	1.80	2.09
	largeur mi-hauteur	ppm	-	-	3.56	4.66	4.28	3.74	4.31	6.73	4.55	3.31
$T^2$	$\delta$	ppm	-	-55.71	-55.92	-56.69	-55.88	-56.46	-70.10	-70.84	-70.02	-71.30
	Aire	%	-	1.98	3.37	3.88	3.85	6.05	3.25	4.46	5.91	7.52
	largeur mi-hauteur	ppm	-	7.15	6.42	5.47	6.30	5.59	5.04	4.94	6.54	5.24
$T^3$	$\delta$	ppm	-	-	-66.3	-65.81	-66.32	-66.41	-80.45	-80.63	-80.55	-80.64
	Aire	%	-	-	0.66	0.76	1.03	1.48	1.51	2.40	2.80	3.08
	largeur mi-hauteur	ppm	-	-	6.57	6.04	6.14	7.05	4.65	4.51	4.37	5.96

**Tableau 3 : RMN du  $^{29}\text{Si}$  en CP-MAS : Déconvolution des spectres – Déplacements chimiques, largeurs à mi-hauteur et surface des pics des différentes espèces  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$ ,  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  pour les échantillons de silice VN2 sans et avec modification par le VTEO, le VTMO, le PTEO et le PTMO.**



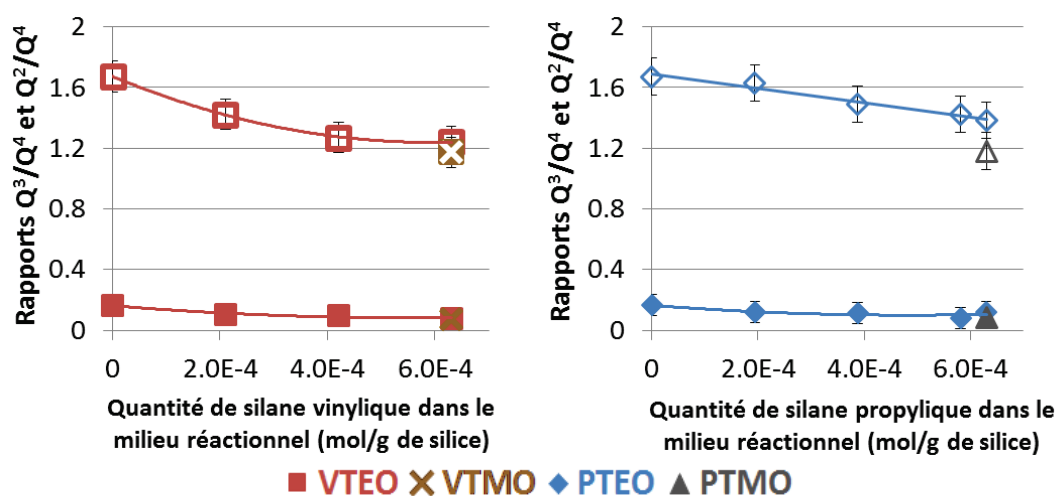
**Figure 18 : Effet de stabilisation du silicium par mésomérie [14]**

Si l'on regarde maintenant les échantillons de silice modifiée par le VTMO et par le PTMO, nous pouvons noter que les déplacements chimiques des espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  correspondent sensiblement à ceux de la silice modifiée respectivement par le VTEO et par le PTEO. Ainsi, le type de la fonction alcoyle, soit éthoxyle ou méthoxyle, ne semble pas influencer les déplacements chimiques de chacune des espèces T.

En outre, si l'on observe l'amplitude des différentes espèces, il semblerait que les méthoxysilanes présentent des intensités supérieures en comparaison des éthoxysilanes. Ceci est à confirmer par l'étude des aires de chacune des contributions.

#### IV.2.4.2.b. Evolution des espèces Q – Estimation de la consommation des silanols

Regardons à présent l'évolution des différentes composantes Q ( $Q^3$  et  $Q^2$ ) en fonction de la concentration en VTEO et PTEO dans le milieu réactionnel. Ces évolutions sont présentées dans la figure 19. Les graphes présentent également les échantillons modifiés par le VTMO et le PTMO. Les valeurs sont celles déterminées par la déconvolution effectuée par DMfit. Chaque surface de pic est rapportée à celle des espèces  $Q^4$  qui servent de référence, tout en étant conscient que les espèces  $Q^4$  en CP-MAS diffèrent des  $Q^4$  réels en MAS-DEC. Nous rappelons que les paramètres de mesure en CP-MAS restent constants pour tous les échantillons (temps de contact de 8 ms, temps de recyclage de 6s, nombre de spectres accumulés autour de 14000).



**Figure 19 : Evolution des espèces  $Q^3/Q^4$  (formes vides) et  $Q^2/Q^4$  (formes pleines) en fonction de la concentration en silane dans le milieu réactionnel, à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**

Nous pouvons observer que les rapports  $Q^3/Q^4$  et  $Q^2/Q^4$  diminuent avec la quantité de silane (VTEO ou PTEO) introduite dans le milieu réactionnel, ce qui confirme l'augmentation de la consommation des silanols de la silice et donc du taux de greffage. Cette baisse n'est néanmoins pas significative pour les  $Q^2$ . On note également que les atomes de silicium portants des silanols géminés sont largement minoritaires par rapport à ceux n'en portant qu'un seul, ce qui appuie les analyses des figures 14 et 15. Par ailleurs, il semble que la quantité d'espèce  $Q^3$  diminue selon une loi polynomiale dans le cas du VTEO, indiquant un effet de saturation lorsque la concentration en silane est proche de 12 phf. Pour le PTEO, la diminution suit plutôt une relation linéaire indiquant que la saturation n'a pas encore été atteinte. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les pertes de masse des échantillons entre 820 et 1050 °C obtenues via l'analyse thermogravimétrique (voir figure 11). Ceci nous permet donc de valider notre hypothèse (Section IV.2.2) signalant que les pertes de masses observées entre 820 et 1050 °C sous azote en ATG concernent uniquement les silanols (via la déshydroxylation), et non les greffons organiques.

Concernant les autres silanes à base de groupements méthoxyles, nous pouvons observer que leurs rapports  $Q^3/Q^4$  sont globalement équivalents à leurs homologues éthoxysilanes, à concentration initiale identique. On peut néanmoins suggérer une légère baisse pour le PTMO, ce qui pourrait présager d'une meilleure efficacité dans la réaction de silanisation.

Pour les rapports  $Q^2/Q^4$ , nous n'observons pas de différence particulière entre les différents silanes à concentration initiale équivalente, ce qui peut s'expliquer par la faible importance de ces espèces.

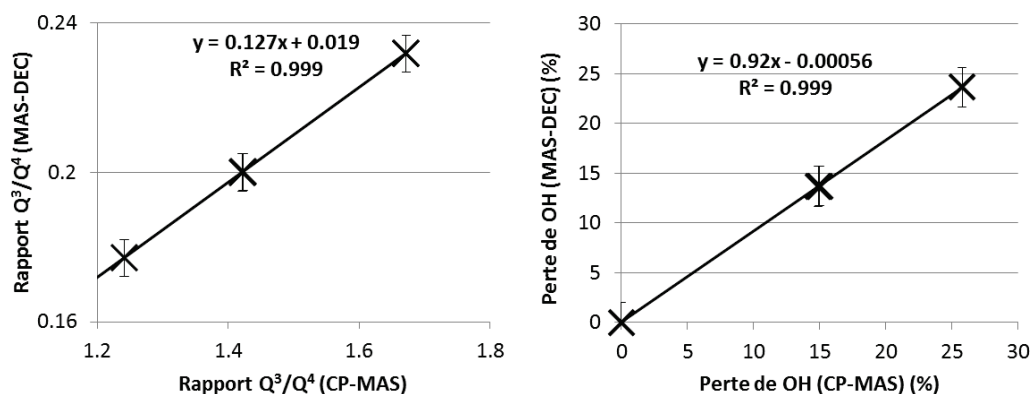
En considérant le rapport  $Q^3/Q^4$  de l'échantillon non silanisé comme étant une perte de silanol nulle, nous pouvons transformer les rapports  $Q^3/Q^4$  en consommation ou perte des silanols. Dans ce processus, nous négligeons totalement les espèces  $Q^2$  qui sont en quantité relativement faible. On calcule la consommation des OH simplement par la relation suivante :

$$\text{Perte de OH (\%)} = 100 - 100 \times \frac{(Q^3/Q^4)_G}{(Q^3/Q^4)_S}$$

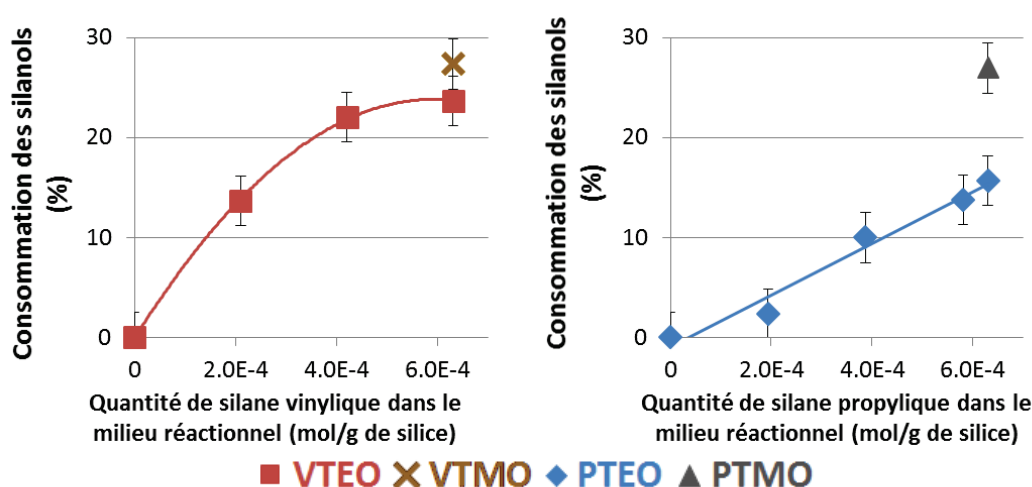
Équation 2

où  $(Q^3/Q^4)_G$  est le rapport  $Q^3/Q^4$  de la silice greffée et  $(Q^3/Q^4)_S$  le rapport  $Q^3/Q^4$  de la silice non modifiée. La méthode CP-MAS n'étant pas parfaitement quantitative, nous allons comparer les valeurs de perte des OH déterminées par CP-MAS et par MAS-DEC, cette dernière étant quantitative. Il est à noter que nous n'avons appliqué le mode MAS-DEC que sur quatre échantillons différents, la méthode étant très consommatrice de temps (24 heures par échantillon). Les résultats sont indiqués dans la figure 20. D'après cette figure, on note une parfaite linéarité entre les deux méthodes, mais avec une pente légèrement différente de 1. Nous corrigerons les valeurs des pertes de OH obtenues par CP-MAS en les multipliant par la pente de graphique ( $P = 0,9168$ ).





**Figure 20 : Rapport  $Q^3/Q^4$  (à gauche) et perte de OH (à droite) déterminé par RMN du  $^{29}\text{Si}$  en MAS-DEC en fonction des mêmes données déterminées par CP-MAS**



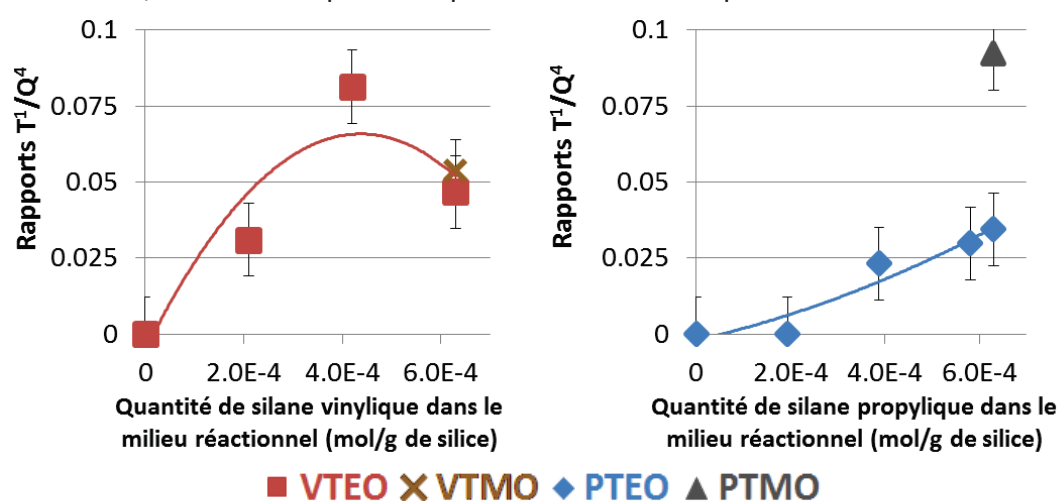
**Figure 21: Consommation des silanols en fonction de la quantité de silane dans le mélange réactionnel, à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**

La consommation des silanols après correction est ainsi présentée dans la figure 21 en fonction du taux de silane (silanes vinyliques à gauche et propyliques à droite). Nous pouvons noter que cette consommation des OH est supérieure dans le cas du VTEO, atteignant un maximum d'environ 24 %, et qu'elle augmente selon une loi polynomiale, ce qui témoigne d'une saturation. Pour le PTEO, le maximum atteint dans la consommation des OH n'est que de 16 %. De plus, cette consommation augmente plutôt linéairement ce qui indiquerait qu'il est possible de greffer encore plus de molécules à la surface. Ces conclusions rejoignent totalement celles faites d'après la figure 11 pour la consommation des silanols d'après l'analyse thermogravimétrique.

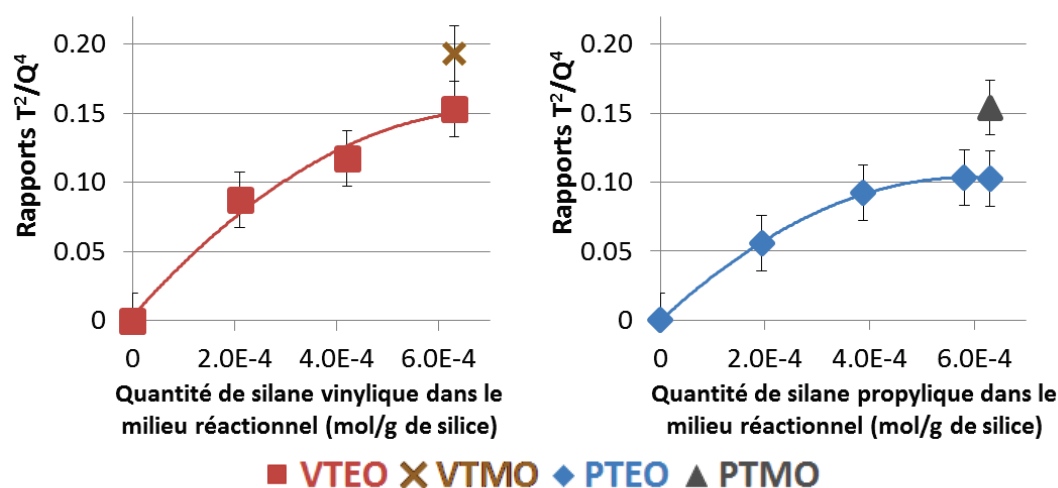
IV.2.4.2.c. Evolution des espèces T

Les figures 22, 23 et 24 présentent les différentes espèces T ( $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$ ) en fonction du taux de silane initial dans le milieu réactionnel. De même que pour les espèces Q, les surfaces des pics des différentes espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  sont rapportées à celle des espèces Q4 qui servent de référence. Dans les graphes de gauche (vinylsilanes), les déplacements chimiques des espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  sont respectivement -64, -71 et -81 ppm, tandis que pour les graphes de droite (propylsilanes), les déplacements chimiques sont respectivement -47, -56 et -66 ppm (figure 17).

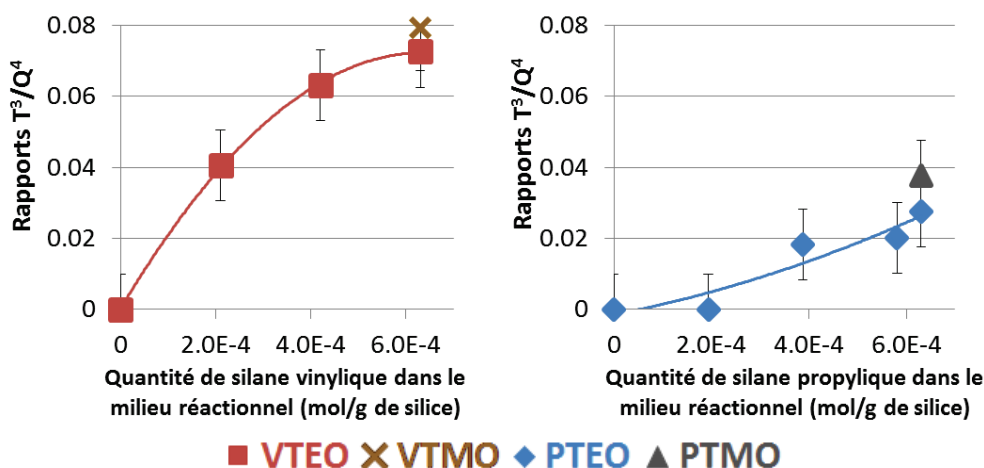
De par l'importante influence des protons dans l'analyse CP-MAS, nous signalerons ici qu'il est risqué de comparer les valeurs données dans ces figures 22 à 24 pour des silanes différents. Aussi, nous ne comparerons pas les différentes espèces T entre elles.



**Figure 22 : Evolution des espèces  $T^1$  (rapportées aux espèces  $Q^4$ ) en fonction de la concentration en silane dans le milieu réactionnel, à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**

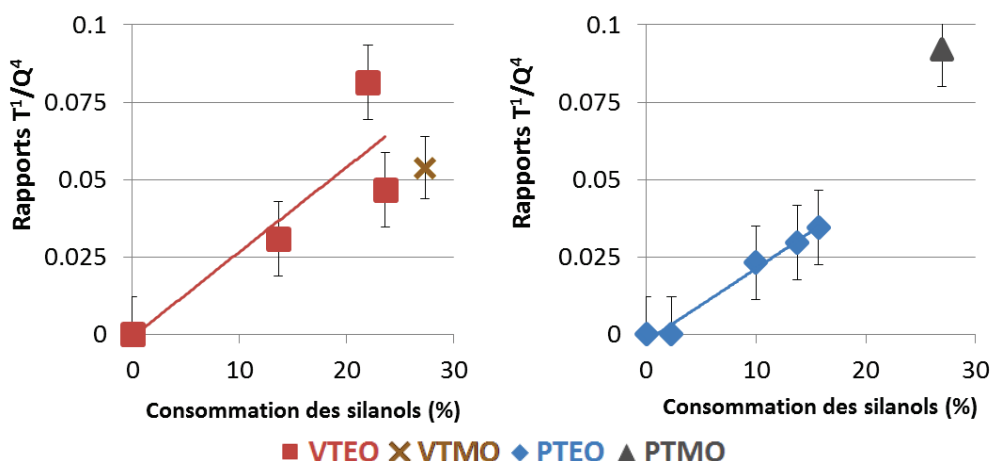


**Figure 23 : Evolution des espèces  $T^2$  (rapportées aux espèces  $Q^4$ ) en fonction de la concentration en silane dans le milieu réactionnel, à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**



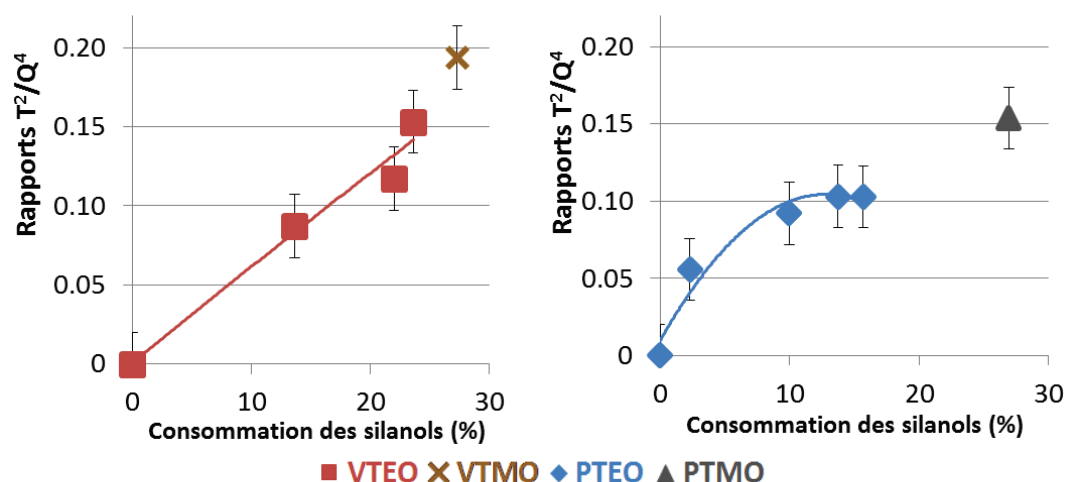
**Figure 24 : Evolution des espèces  $T^3$  (rapportées aux espèces  $Q^4$ ) en fonction de la concentration en silane dans le milieu réactionnel, à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**

Ces figures 22 à 24 nous montrent que les quantités des différentes espèces  $T$ , correspondant aux atomes de silicium portant un greffon organique, augmentent avec la concentration en silane dans le milieu réactionnel. Dans le cas du VTEO, la quantité des espèces  $T^2$  et  $T^3$  semble augmenter selon une loi polynomiale tandis que la quantité des espèces  $T^1$  augmente jusqu'à un taux de 8 phf puis diminue lorsque le taux de silane est de 12 phf. Une diminution des  $T^1$  n'est pas surprenante puisque l'on s'attend à ce que la densité des molécules greffées à la surface augmente avec la concentration en silane dans le milieu réactionnel. La distance entre les molécules greffées diminue simultanément, ce qui permet, à partir d'un rapprochement suffisant des greffons, la réaction intermoléculaire ayant pour effet de réduire la quantité des espèces  $T^1$  au profit des espèces  $T^3$ . Néanmoins, la présence d'espèces  $T^3$  dès les plus faibles concentrations devrait indiquer que le greffage se fait par îlots ou paquets. Pour le PTEO, la quantité des espèces  $T^2$  augmente selon une loi polynomiale avec la concentration en silane. En revanche, il semble que les espèces  $T^1$  et  $T^3$  continuent d'augmenter au-delà de 12-13 phf.

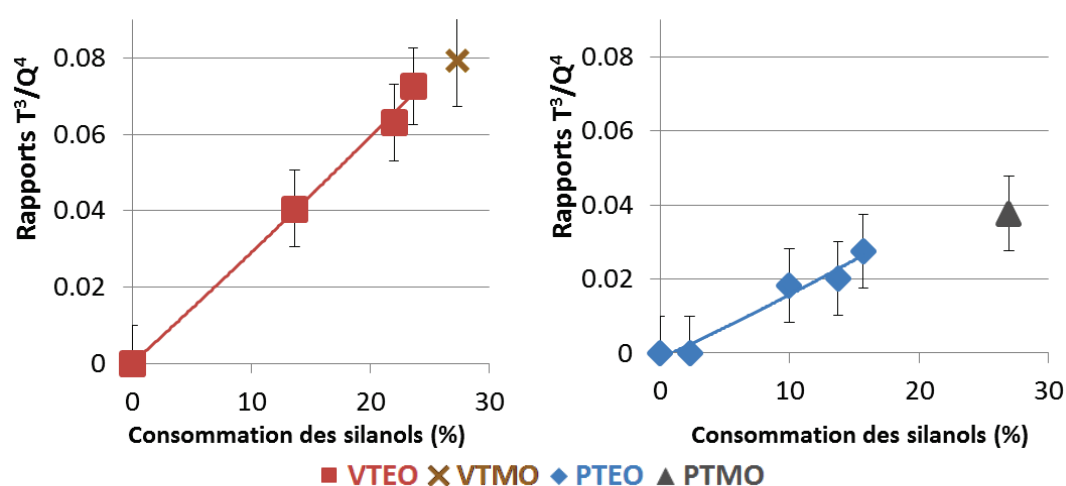


**Figure 25: Evolution des espèces  $T^1$  (rapportées aux espèces  $Q^4$ ) en fonction de la consommation des espèces  $Q^3$ , à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**

Nous pouvons à présent présenter les résultats précédents de la figure 22 en fonction de la perte ou consommation des OH (figures 25, 26 et 27).



**Figure 26: Evolution des espèces  $T^2$  (rapportées aux espèces  $Q^4$ ) en fonction de la consommation des espèces  $Q^3$ , à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**



**Figure 27: Evolution des espèces  $T^3$  (rapportées aux espèces  $Q^4$ ) en fonction de la consommation des espèces  $Q^3$ , à gauche pour les silanes vinyliques et à droite pour les silanes propyliques.**

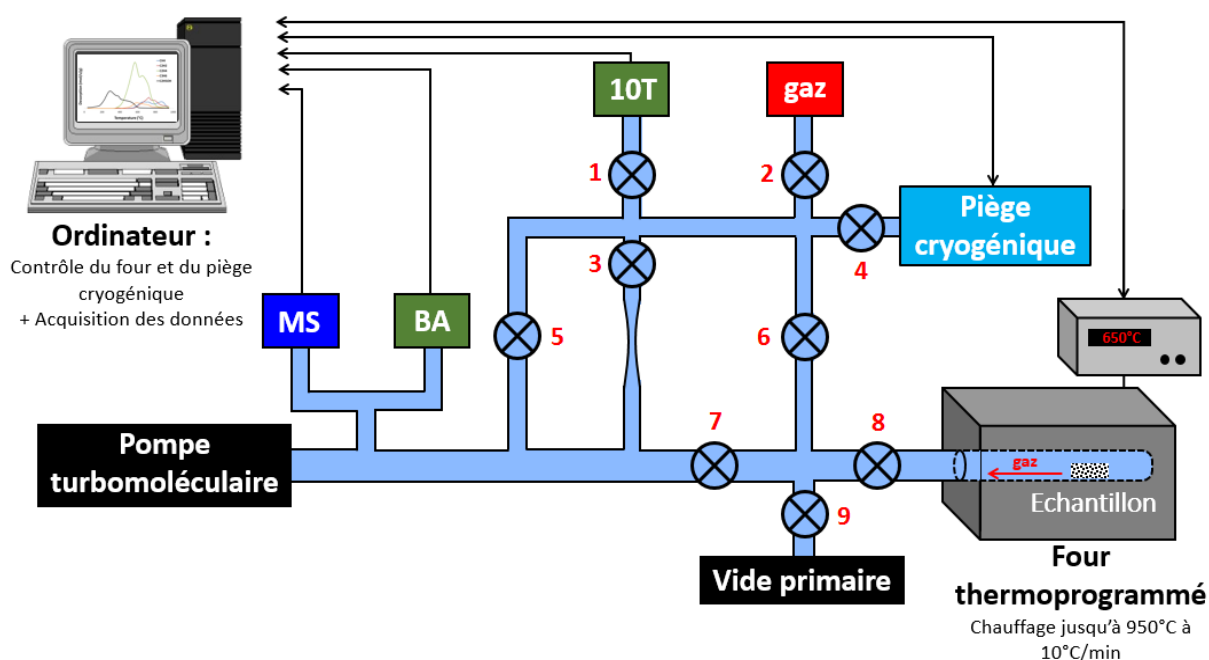
D'après ces figures, il semble que l'ensemble des espèces T augmente relativement linéairement avec la consommation des silanols pour les deux silanes, sauf pour les espèces  $T^1$  du VTEO où l'on a un décrochement pour la plus haute concentration et pour les espèces  $T^2$  qui augmentent selon une loi polynomiale dans le cas du PTEO. Cette linéarité nous semble assez inattendue, surtout pour les espèces  $T^3$ . En effet, on peut penser que ces dernières n'apparaissent que lorsque la concentration surfacique des silanes est suffisante pour permettre les réactions intermoléculaires nécessaires et qu'à partir de ce moment, la consommation des silanols de la silice est amoindrie.

Comme signalé précédemment (figure 21), on note que pour le cas du silane PTEO, la consommation des silanols simples est moindre (environ 16 %) que pour le VTEO (environ 24 %), malgré la concentration molaire équivalente (13 phf pour le PTEO et 12 phf pour le VTEO). Ceci indiquerait une plus faible réactivité du silane PTEO par rapport au silane VTEO vis-à-vis de la silice. D'après ces données, on s'attend à ce que le nombre de greffons de PTEO soit moindre que celui des greffons de VTEO.

## IV.2.5. Thermodésorption programmée en température

### IV.2.5.1. Identification des gaz

Nous avons analysé par thermodésorption programmée en température et couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS) nos échantillons de silice VN2 avant et après modification par les différents silanes. On rappelle ici que cette méthode nous permet de détecter et de quantifier avec grande précision les différents gaz issus de la décomposition thermique des échantillons jusqu'à 950 °C, sous vide poussé de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr. Pour le principe de la méthode, nous renvoyons le lecteur vers le paragraphe II.2.4. du chapitre II. Dans la littérature, quelques études portent sur l'analyse de surface par TPD-MS de silices comportant divers greffons [15–18]. Ces études donnent des résultats purement qualitatifs et se concentrent sur des pics  $m/z$  correspondant aux molécules principales. Dans ce travail, nous souhaitons faire une analyse parfaitement quantitative en prenant compte de l'intégralité des pics présents sur l'ensemble des spectres de masse enregistrés.



**Figure 28 : Représentation schématique du montage de TPD-MS**

L'identification de l'ensemble des gaz dégagés lors de la thermodésorption de nos échantillons n'est pas triviale puisque certains de ces gaz peuvent être caractérisés par des rapports  $m/z$  communs. Pour aider à la reconnaissance des gaz, il a été nécessaire d'utiliser un piège cryogénique connecté à la rampe de TPD (figure 28). Ce piège thermorégulé est refroidi par un circuit d'azote liquide, ce qui le rend capable de descendre à une température de 86 K. À l'aide de ce piège, nous avons mis en place une procédure spécifique sur les échantillons de silice VN2 traités avec le VTEO (12 phf) et avec le PTEO (13 phf) dans le but de séparer les gaz lors de la détection par le spectromètre de masse. La procédure consiste à faire la thermodésorption programmée habituelle, mais en deux étapes, de 25 à 550 °C, puis de

550 à 950 °C, afin de séparer au mieux les différentes espèces. Au lieu d'analyser directement les gaz par le spectromètre de masse (vannes 5, 6 et 9 fermées ; vannes 7 et 8 ouvertes), ceux-ci sont stockés dans la rampe préalablement mise sous vide autour de  $10^{-7}$  Torr (vannes 2, 3, 4, 5, 7 et 9 fermées ; vannes 1, 6 et 8 ouvertes) avant d'être condensés dans le piège (également préalablement mis sous vide autour de  $10^{-7}$  Torr et refroidi à 86 K) (fermeture de la vanne 6 et ouverture de la vanne 4). Une fois la pression stabilisée sur le capteur 10 Torr, on clos le piège (fermeture de la vanne 4) et on analyse puis évacue tous les gaz non condensés (ouverture de la vanne 3 puis 5). Sont présents le dihydrogène  $H_2$ , le méthane  $CH_4$ , le monoxyde de carbone CO ainsi que l'éthylène  $C_2H_4$ . Il est à noter que le spectromètre de masse enregistre un spectre toutes les 15 secondes lors de l'intégralité de cette identification des gaz, par oppositions aux expériences dites classiques où l'on enregistre un spectre que toutes les 30 secondes. Ce doublement de la résolution dans le temps permet d'éviter de rater des espèces en très faibles proportions. Le piège est ensuite rouvert (fermeture vannes 3 et 5, ouverture vanne 4) puis réchauffé jusqu'à 313 K en programmant des paliers quand la pression est trop importante (capteur 10 Torr). L'élévation de la température a pour effet de libérer chaque gaz dans la rampe. À chacun de ces paliers, on ferme le piège (vanne 4), puis on analyse les gaz de la rampe par le spectromètre de masse (ouverture vannes 3 puis 5). Les espèces détectées en premier sont les espèces les moins condensables, puisqu'elles sont libérées aux températures les plus faibles. Parmi celles-ci on note le CO, le  $C_2H_4$ , l'acétylène  $C_2H_2$ , le dioxyde de carbone  $CO_2$ , et le propylène  $C_3H_6$  qui commencent à être détectées respectivement à partir de 89, 90, 97, 106 et 107 K. Les espèces les plus condensables sont le dioxyde de soufre  $SO_2$  (détecté à 140 K), le  $CH_2Cl_2$  (155 K), l'eau  $H_2O$  (200 K) et enfin l'éthanol  $C_2H_5OH$  (183 K). Ces températures sont évidemment dépendantes de la pression dans notre système et de la vitesse de chauffe. Cette relative séparation des espèces nous a permis d'identifier également l'éthanal ou acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ). L'identité de l'éthanal a été confirmée par analyse RMN liquide du  $^1H$ , où un quadruplet à 9,8 ppm issu du proton du groupe aldéhyde est observable.

Pour résumer, nous avons ainsi identifié 13 différents gaz résultant de la désorption/combustion programmée de nos produits :

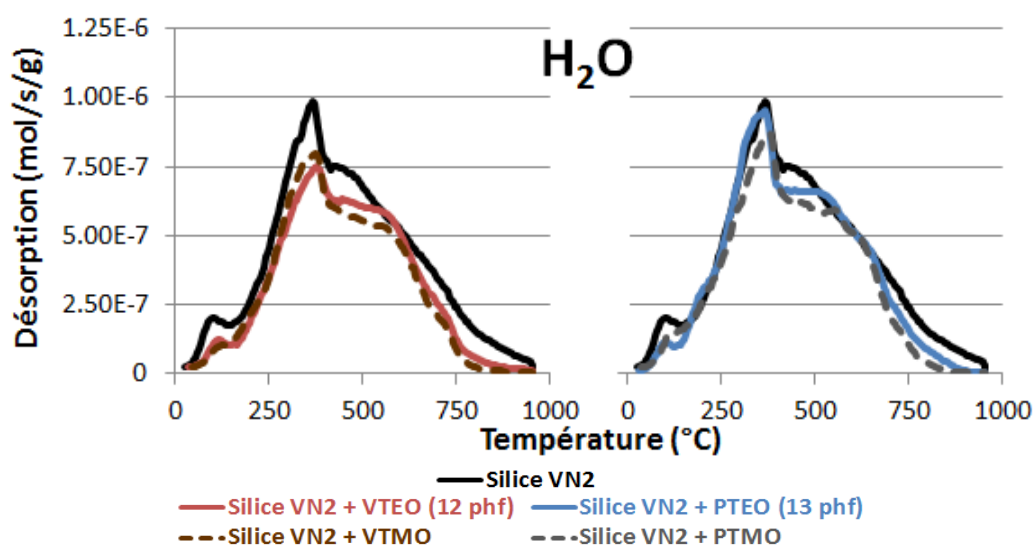
Echantillons : Silice VN2, Silice+VTEO, Silice+PTEO, Silice+VTMO, Silice+PTMO.

Gaz :  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ .

Il est à noter que dans la littérature, Alekseev [18] montre que la dégradation thermique de groupements vinyles seuls sur une surface de silice donne par TPD-MS principalement de l'éthylène ( $C_2H_4$ ) accompagné de composés aromatiques comme le  $C_7H_8$  ou le  $C_{10}H_{12}$ . Ces composés aromatiques sont totalement absents dans le cas de nos échantillons.

### IV.2.5.2. Thermogrammes de TPD-MS

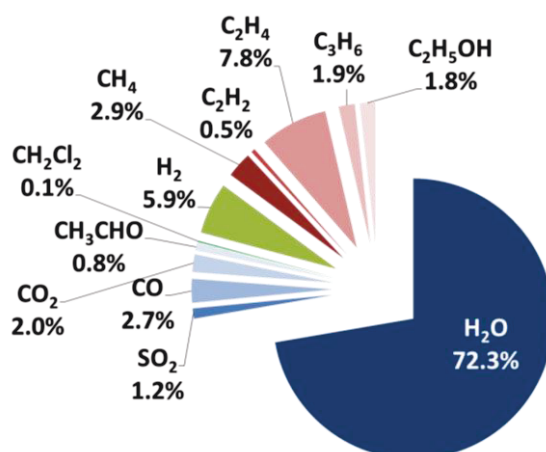
Une fois que l'identification de l'ensemble des gaz est faite, nous pouvons traiter l'ensemble des analyses TPD-MS « classiques » de 25 à 950 °C pour chacun des échantillons, grâce à un programme informatique développé au sein du laboratoire, afin d'obtenir le thermogramme de désorption de chacun des gaz, avec les quantités exprimées en moles par gramme d'échantillon analysé. Les différents thermogrammes sont présentés en annexe 4.2.2. Un seul exemple correspondant au dégagement de l'eau est montré ici dans la figure 29, pour les échantillons de silice VN2 brute et modifiée par le VTEO 12 phf, le PTEO 13 phf, le VTMO ainsi que le PTMO (les courbes présentées correspondent à une expérience sur les deux ou trois effectuées par échantillon).



**Figure 29: TPD - Thermogrammes de la désorption de l'eau. A gauche sont présentés les échantillons modifiés par les silanes vinyliques (VTEO, VTMO). A droite sont présentés les échantillons modifiés par les silanes propyliques (PTEO ou PTMO).**

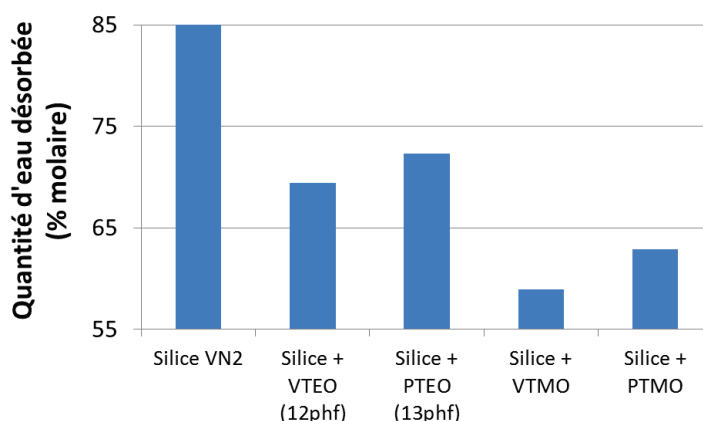
À partir de l'ensemble des graphes présentés en annexe 4.2.2., nous avons observé que le dégagement de chacun des gaz dans sa dépendance de la température est aussi bien spécifique que complexe. C'est la raison pour laquelle nous allons tenter d'examiner les résultats avec un peu plus de détails.

La répartition quantitative de ces gaz est présentée en figure 30 pour le cas de la silice VN2 modifiée par 13 phf de PTEO. Celui-ci est donné en tant qu'exemple qualitativement représentatif de l'ensemble des échantillons (les résultats pour les autres échantillons sont présentés en annexe 4.3.).



**Figure 30 : TPD-MS : Echantillon de silice VN2 modifiée par le PTEO (13 phf), présentation des différents gaz détectés et de leurs proportions molaires.**

Nous constatons tout d'abord que d'un point de vue quantitatif, l'eau est désorbée en quantité écrasante par rapport aux autres gaz. L'eau provient de la désorption d'eau physisorbée et de la déshydroxylation des groupements silanols de la silice, très nombreux comme nous avons pu le constater dans le chapitre II. Il s'avère que l'eau détectée n'est qualitativement (allure des thermogrammes) pas grandement modifiée par le greffage de silane, tandis que, quantitativement, elle est dépendante du traitement de silanisation comme nous pouvons le constater sur la figure 31 qui présente le pourcentage d'eau détectée dans les différents échantillons.



**Figure 31 : Quantité d'eau désorbée pour les différents échantillons exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz**

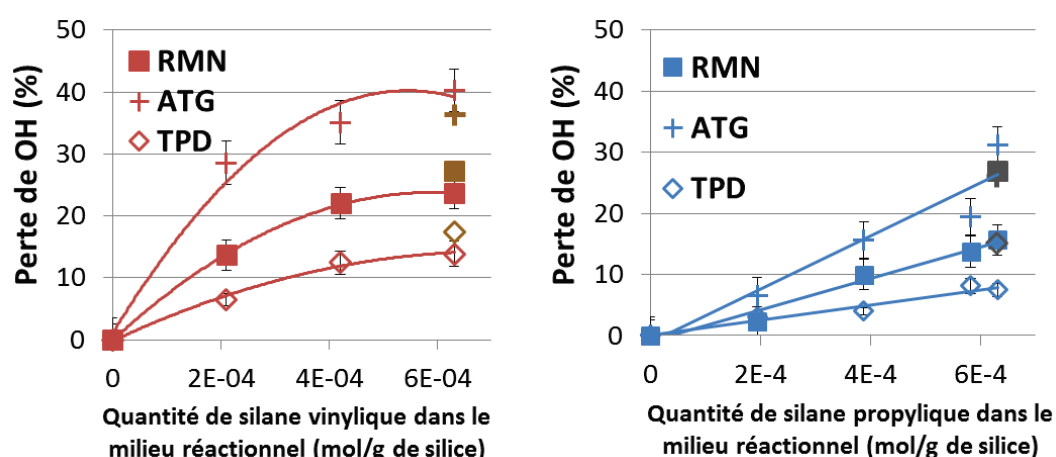
On observe pour l'ensemble des silanes (VTEO, PTEO, VTMO et PTMO) que la part de l'eau diminue après greffage, même si elle reste largement prédominante, passant d'environ 86 % à des valeurs pour le moins inférieures à 75%. Cette baisse peut s'expliquer par deux phénomènes, le premier étant le caractère moins hydrophile des silices greffées organiquement, impliquant une quantité moindre d'eau physisorbée, le deuxième étant la consommation des silanols dans la réaction de silanisation. On observe aussi que la part d'eau est la plus faible dans le cas des triméthoxysilanes, 59 % pour le VTMO et 63 % pour le PTMO, ce qui pourrait venir d'une plus grande efficacité dans le greffage de ces silanes par rapport aux triéthoxysilanes.



Contrairement à l'ATG, où l'on a une perte de masse que l'on a attribué à la déshydroxylation des silanols isolés sous forme d'eau entre 820 et 1050 °C (zone 3, figures 8 et 9), la TPD-MS (figure 29) ne présage pas d'une perte supplémentaire d'eau à très haute température. On peut imaginer que le vide poussé dans le four de TPD soit favorable à la déshydroxylation de ces silanols isolés à température plus basse, par rapport au flux d'azote dans le four de l'ATG.

#### IV.2.5.3. Consommation des silanols des échantillons de silice greffées lors du greffage

Il est possible donc d'estimer la consommation des silanols de la silice après le greffage de silane, nous comparons ici les résultats de la TPD avec ceux de l'ATG et la RMN. L'avantage de la TPD-MS est sa capacité à connaître et à quantifier la perte en eau en se démarquant des autres gaz.



**Figure 32: Evolution de la consommation des silanols (valeurs issues de la RMN, de la TPD et de l'ATG) en fonction de la quantité de silane (VTEO en rouge, VTMO en marron, PTEO en bleu, PTMO en gris) mise en jeu dans le milieu réactionnel.**

La figure 32 présente la consommation des silanols calculée d'après le dégagement d'eau déduit par TPD-MS, en fonction de la quantité initiale de silane, et la compare aux mêmes résultats donnés par la RMN (figure 21) et l'ATG (figure 11). La plage de température sélectionnée en TPD-MS pour le dégagement d'eau a été définie à 190-950 °C, afin de se démarquer de l'eau physisorbée. Nous avons sélectionné cette température limite de 190 °C (comme pour les mesures par ATG et comme dans la chapitre II.2.3.1. pour les silices VN2 et VN3) en accord avec la conclusion de Zhuravlev [10].

Dans notre cas, l'écart-type sur la perte des silanols calculée par TPD-MS est inférieur ou égal à 15%, ce qui est plutôt encourageant. Les deux graphes montrent que la consommation des OH diffère selon la technique de mesure. En effet, les points correspondant à l'analyse thermogravimétrique ne tiennent compte que des silanols existants entre 820 et 1050 °C (d'où une surestimation des silanols consommés dans le greffage), tandis que les points issus de la TPD ne fournissent l'information qu'en dessous de 950 °C. Quant aux

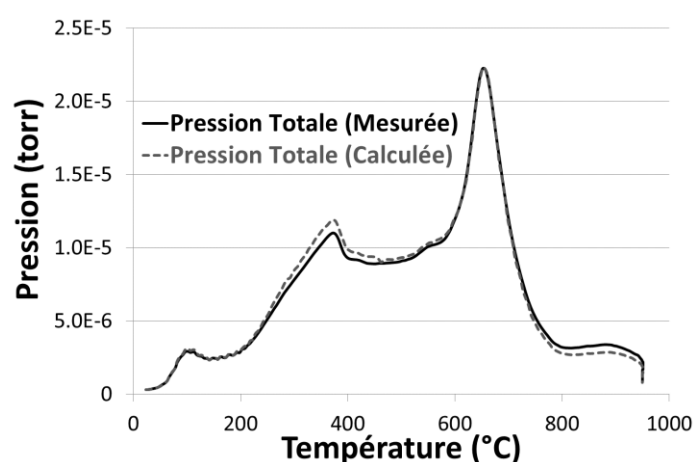
résultats donnés par la RMN, nous y avons négligé les silanols géminés. Cependant, malgré ces différences quantitatives, nous pouvons remarquer que pour les silanes VTEO et PTEO, l'évolution de la consommation des OH suit la même loi, à savoir une loi polynomiale pour le VTEO, et une relation plutôt linéaire pour le PTEO, quel que soit la technique. Ainsi, les trois techniques s'accordent pour montrer que l'on s'approche de la saturation pour le VTEO contrairement au PTEO. De plus, les quantités des OH consommés sont toujours supérieures pour le VTEO par rapport au PTEO, pour une technique donnée.

#### IV.2.5.4. Critères de validation de la méthode TPD-MS

L'omniprésence de l'eau dans les produits de désorption des silices suscite des questionnements sur la capacité et la sensibilité de la technique TPD-MS à différencier les produits de dégradation dont les quantités sont relativement très faibles.

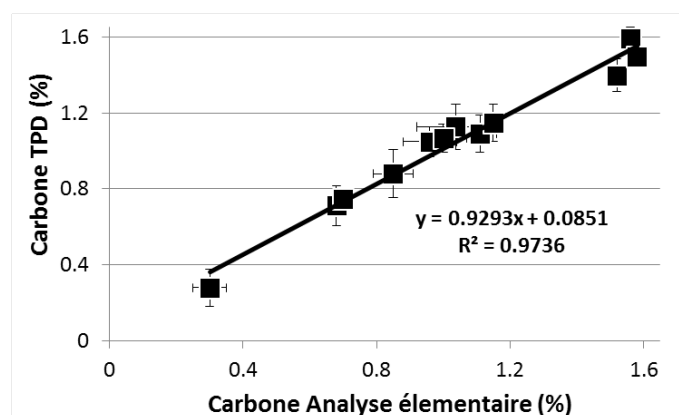
Trois éléments peuvent aider à répondre à cette question:

- Tous les gaz dégagés sont captés: en effet, la reconstitution du thermogramme de la pression globale de chaque échantillon à partir des pressions partielles des treize gaz pris individuellement (les pressions partielles étant déterminées à partir des spectres de masse), montre un très bon accord avec la pression mesurée directement par la jauge Bayard-Alpert (cas de la silice VN2 modifiée par le PTEO à 13 phf est présenté à titre d'exemple, figure 33, les autres cas sont présentés en annexe 4.4.).



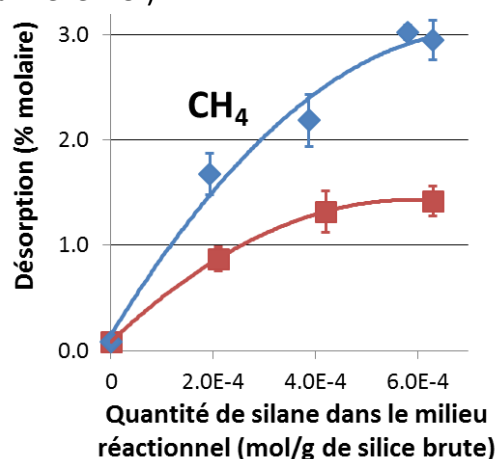
**Figure 33: TPD-MS : Comparaison de la pression calculée à partir des spectres de masse et de la pression mesurée par le capteur de pression. Cas de la silice VN2 modifiée par 13 phf de PTEO.**

- Les produits carbonés captés par la méthode TPD-MS correspondent aux teneurs en carbone de chaque échantillon: la comparaison du taux de carbone de chaque échantillon calculé à partir des quantités de tous les gaz carbonés mesurées par la TPD-MS, au taux de carbone mesuré d'une façon indépendante (analyse élémentaire, figure 12), met en évidence la parfaite correspondance entre les deux résultats (figure 34).



**Figure 34 : Taux de carbone déterminé par TPD-MS en fonction du taux de carbone déterminé par analyse élémentaire pour les échantillons de silice VN2, avant et après greffage par les différents silanes.**

- Le dégagement des gaz est quantitativement relié au taux de greffage: l'élévation de la concentration en silane VTEO ou PTEO dans le milieu réactionnel conduit à l'augmentation de la quantité dégagée de certains gaz que nous attribuerons par la suite aux silanes greffés, comme le montre la figure 35 pour le méthane à titre d'exemple (voir les résultats des autres produits en annexe 4.5.).



**Figure 35 : TPD-MS: Désorption du méthane dans la gamme 25-950 °C, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés, en fonction de la concentration initiale de silane (PTEO en bleu et VTEO en rouge).**

Nous pouvons considérer que ces résultats sont une preuve de la validité de la méthode de TPD-MS pour détecter et quantifier efficacement les gaz issus de la décomposition thermique des greffons organiques sur nos différents échantillons.

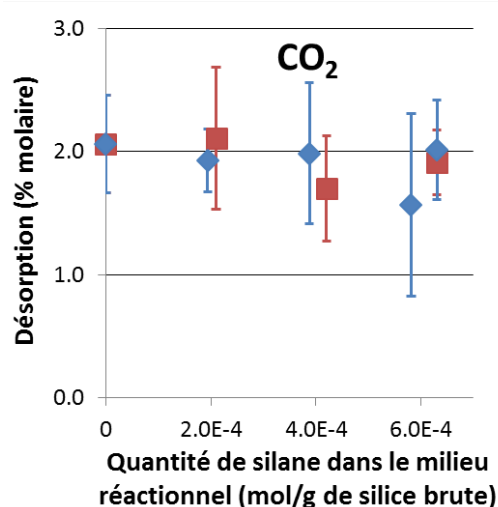
Notons, enfin, que certains échantillons de silice modifiée avec le VTEO présentent une teinte légèrement grisâtre après l'analyse TPD de 25 à 950 °C. Cette teinte ne peut que provenir d'un résidu de carbone. Après vérification, voir en annexe 4.6., il est apparu que ce résidu ne dépasse pas les quelques pourcents (4 % maximum) de l'ensemble du carbone dégagé sous forme de gaz et peut donc être négligé.

L'analyse des résultats obtenus par la méthode TPD-MS peut donc être entreprise avec un certain degré de confiance.

#### IV.2.5.5. Etude des différents gaz

En excluant l'eau, les douze gaz restant peuvent être classés en deux catégories:

- ceux dont la part molaire n'évolue pas sensiblement avec l'origine de l'échantillon. La figure 36 présente à titre d'exemple l'indépendance du taux de CO<sub>2</sub> dégagé de la quantité de silane dans le milieu réactionnel (voir les résultats des autres produits en annexe 4.5.).
- et ceux dont la part augmente pour combler le déficit en eau, comme le montre l'évolution du CH<sub>4</sub>, présentée précédemment en figure 35.

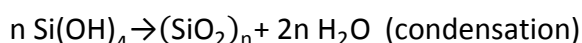
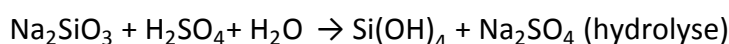


**Figure 36 : TPD-MS: Désorption du CO<sub>2</sub> dans la gamme 25-950 °C, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz, en fonction de la concentration initiale de silane (PTEO en bleu et VTEO en rouge).**

Dans la première catégorie, nous pouvons y ranger le SO<sub>2</sub>, le CO, le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>3</sub>CHO et le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tandis que dans la deuxième nous pouvons y placer le H<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub>, le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, le C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ainsi que l'alcool (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ou CH<sub>3</sub>OH). Il ne serait pas aberrant de conclure que seuls les sept gaz de la deuxième catégorie proviennent de la dégradation thermique, quasi-directe, des greffons organiques.

##### IV.2.5.5.a. Catégorie des gaz indépendants du greffage

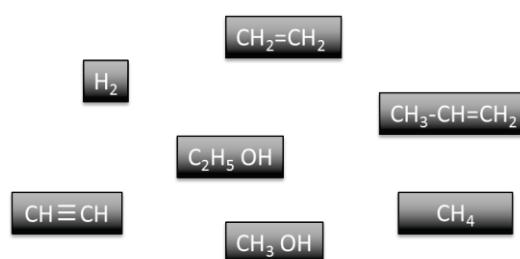
Examinons brièvement tout d'abord les origines possibles des cinq gaz de la première catégorie. Le CH<sub>3</sub>CHO, le CO et le CO<sub>2</sub> devraient provenir d'une combustion avancée des produits hydrocarbonés provenant aussi bien des résidus de la synthèse de la silice brute que de la dégradation associée à la désorption des silanes. Parmi les résidus de la synthèse citons notamment le dioxyde de soufre. Rappelons que les silices de précipitation nécessitent l'utilisation d'acide sulfurique lors de leur synthèse. Le silicate est neutralisé par l'acide pour former des groupes silanols qui se regroupent pour donner des liaisons Si-O-Si:



Le dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est certainement un résidu provenant du lavage des échantillons après l'étape de greffage. Celui-ci n'a probablement pas été entièrement éliminé par le séchage sous vide.

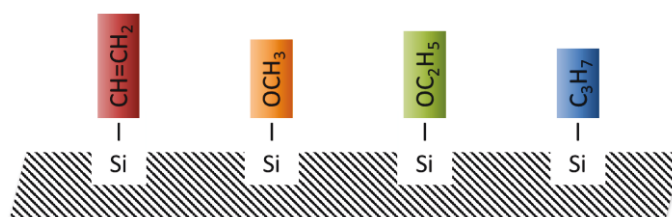
#### IV.2.5.5.b. Catégorie des gaz dépendants du greffage

Pour les gaz provenant de la désorption des silanes (figure 37), nous avons deux alcools (méthanol et éthanol), et quatre produits aliphatiques, un saturé (méthane) et trois insaturés (éthylène, acétylène et propylène), en plus de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ). Ce sont par conséquent les gaz sur lesquels nous allons focaliser notre attention.



**Figure 37: TPD-MS : Gaz désorbés par les silices modifiées par les organosilanes (VTEO, VTMO, PTEO ou PTMO) et qui semblent être issus des greffons organiques.**

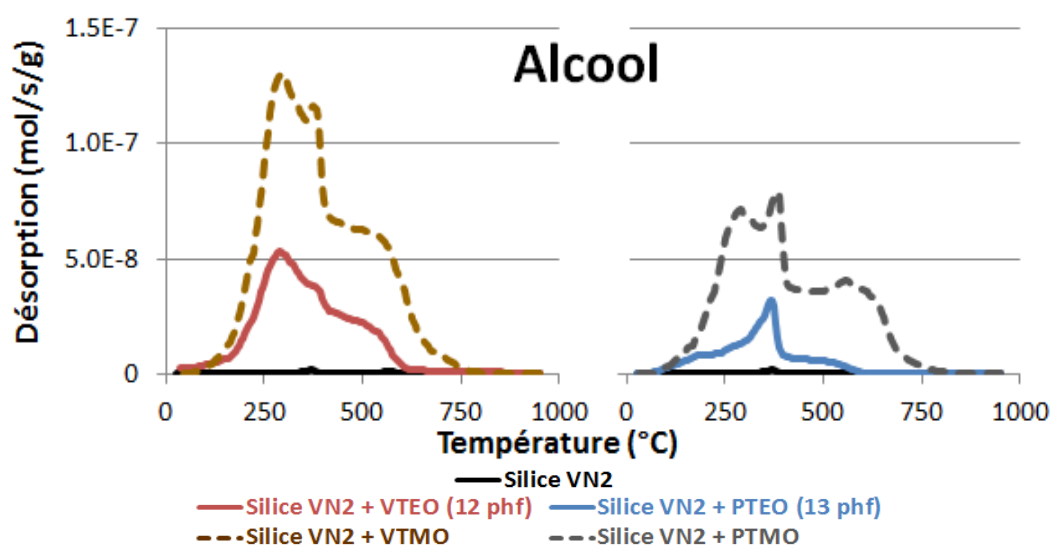
Rappelons que les trialkoxysilanes greffés sont attachés à la silice par au moins un point d'ancrage issu de la réaction entre un groupement alcoyle originel et un silanol de la silice. Cependant, des groupements alcoyles résiduels subsistent (comme rappelé précédemment, figure 16). Nous pouvons ainsi résumer les groupements présents en surface de nos échantillons (figure 38), selon le silane d'origine : groupements **pendants** vinyliques ou propyliques et des groupements **alcoyles** n'ayant pas réagi, éthoxyles ou méthoxyles.



**Figure 38: Groupements organiques présents en surface des silices modifiées selon le silane d'origine (VTEO, PTEO, VTMO et PTMO)**

Notre but est ici d'essayer de relier les différents gaz (figure 37) aux différentes fonctions présentes en surface (figure 38). Nous allons donc commencer par étudier les thermogrammes de la désorption de chacun de ces gaz.

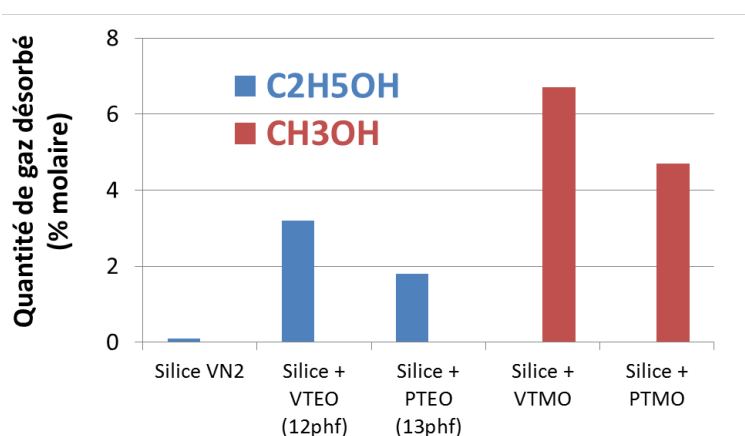
- $C_2H_5OH$  ou  $CH_3OH$



**Figure 39 : TPD-MS : Thermogrammes de désorption de l'alcool pour les différents échantillons. Pour les courbes en pointillés des échantillons de VTMO et PTMO, l'alcool considéré est le méthanol. Pour les autres courbes, il s'agit de l'éthanol.**

Sur la figure 39 nous constatons rapidement que la silice non modifiée ne dégage pas d'alcool et que la nature de l'alcool détecté après greffage est intimement liée à la nature de l'alcoxyde du silane greffé.

L'alcool est principalement détecté dans la première partie des thermogrammes, aux "basses" températures. Une différence apparaît entre l'éthanol et le méthanol. En effet, le premier n'est plus détecté au-delà de 600 °C, tandis que le second se dégage jusqu'à 750 °C.

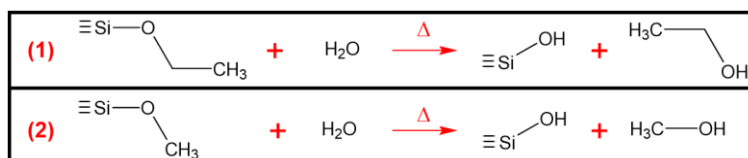


**Figure 40 : Quantité d'alcool désorbé pour les différents échantillons, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés.**

D'après la figure 40, on note que les échantillons modifiés par les éthoxysilanes dégagent de l'éthanol tandis que les méthoxysilanes donnent du méthanol exclusivement. Cette information a été vérifiée pour l'ensemble des échantillons, lors de l'analyse des spectres de masse et de l'utilisation du programme informatique permettant l'obtention des thermogrammes de désorption des gaz. De ce fait, nous pouvons associer directement

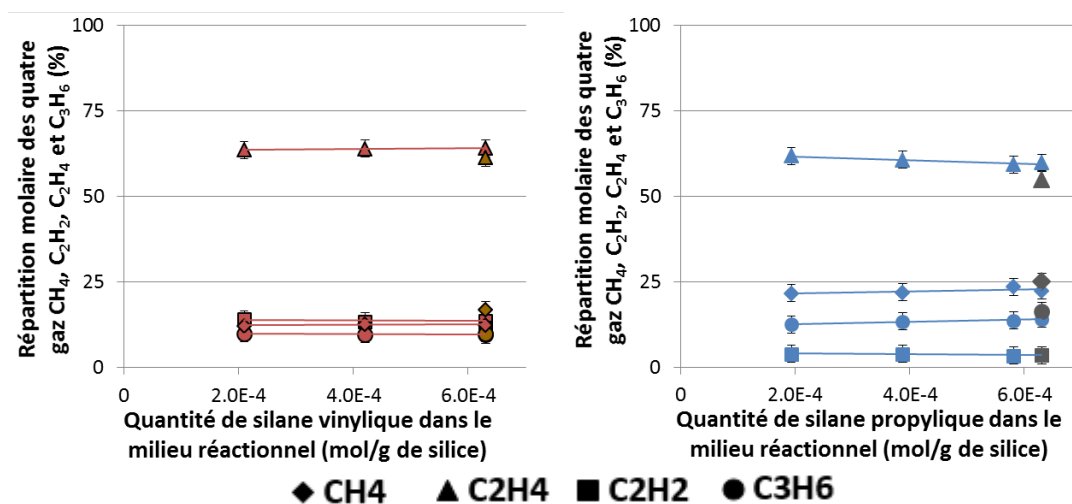
l'éthanol aux groupements éthoxyles et le méthanol aux groupements méthoxyles. Les groupements restants, vinyliques et propyliques ne produisent donc pas d'alcool.

L'alcool dégagé est issu directement de la réaction d'hydrolyse entre les groupements alcoyle résiduels (éthoxyle et méthoxyle) et l'eau omniprésente lors de la montée en température (figure 41).



**Figure 41 : Réactions d'hydrolyse produisant les alcools (éthanol et méthanol) à partir des groupements alcoyles résiduels.**

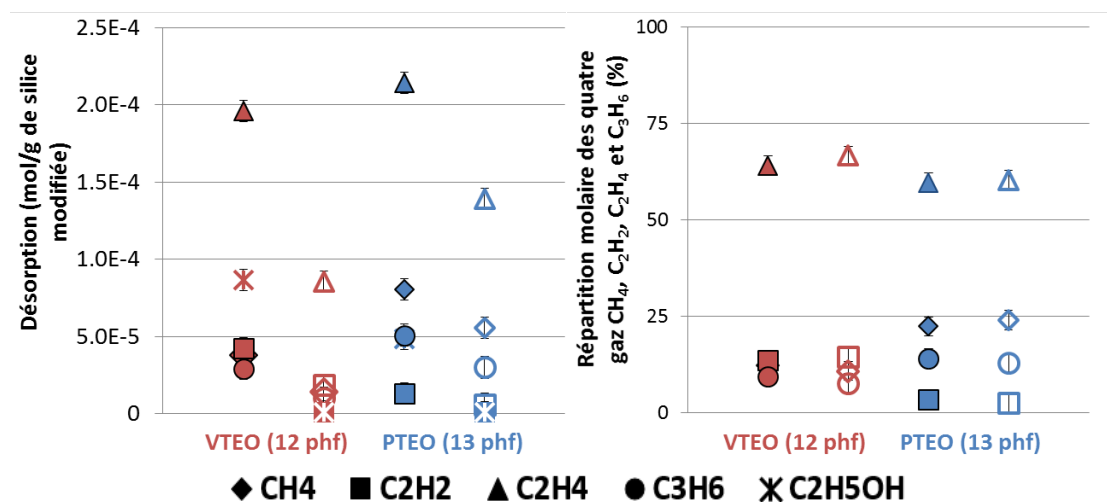
**Hypothèse :** De ce fait, les évolutions des groupements restants des silanes greffés, vinyliques et propyliques, devraient être cohérentes avec le restant des produits dégagés: aliphatiques (méthane, éthylène, acétylène et propylène) en plus de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ). Cependant, les alcoyles résiduels présents sur les silices modifiées peuvent en principe se dégrader sous une autre forme qu'en alcool. Cette possibilité a pu être écartée grâce à une constatation expérimentale importante. En effet, il s'est avéré que les ratios molaires des quatre gaz aliphatiques précités (méthane, éthylène, acétylène et propylène) étaient quasi-indépendant du taux de greffage, comme le montre la figure 42. Cette dernière présente la répartition molaire de ces quatre gaz en fonction de la quantité initiale de silane vinylique à gauche et propylique à droite.



**Figure 42 : TPD-MS : Quantité dégagées des gaz  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  exprimées en pourcentages molaires.**

Il apparaît de ces graphiques que la distribution molaire diffère entre les deux types de silane (vinyliques et propyliques), mais est quasi-indépendante de la quantité de silane initiale et de la nature du silane (éthoxy- ou méthoxysilane). Etant donné la non-linéarité du dégagement de l'ensemble des gaz carbonés avec la quantité de silanes entrant dans la réaction, cette indépendance serait une indication que ces quatre gaz proviennent bien

totalemment d'un même groupement organique non-alcoyle, à savoir les fonctions vinyliques et propyliques. De même, cela implique que les alcoyles ne se dégradent que sous la forme d'alcool. De plus, nous avons effectué pour appuyer cette constatation des mesures de TPD-MS sur des échantillons de silice silanisée puis hydrolysée afin de supprimer les groupements alcoyles résiduels.



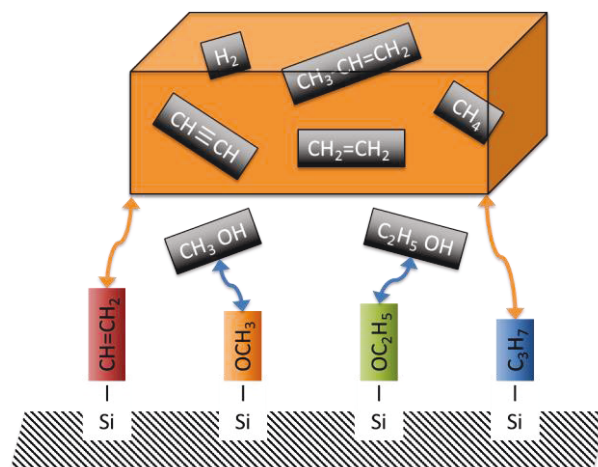
**Figure 43 : À gauche : Quantité des gaz CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH désorbés par TPD-MS pour les échantillons de silice VN2 modifiée par le VTEO à 12 phf en rouge et par le PTEO à 13 phf en bleu, avant (formes pleines) et après hydrolyse (formes vides). À droite : Distribution molaire des gaz CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> pour les mêmes échantillons.**

Pour ce faire, nous avons simplement soumis deux échantillons (silice VN2 + VTEO 12 phf et silice VN2 + PTEO 13 phf) à un lavage par soxhlet avec de l'eau pendant une durée fixée arbitrairement à 6 heures. La figure 43 regroupe les résultats de ces échantillons hydrolysés (formes vides) et les compare aux échantillons non hydrolysés (formes pleines).

D'après le graphe de gauche, nous pouvons noter une baisse radicale des quantités dégagées pour l'éthanol après hydrolyse, avec des valeurs inférieures à 10<sup>-6</sup> mol/g d'échantillon modifié, ce qui prouve l'efficacité de l'étape d'hydrolyse pour enlever les alcoyles résiduels. Nous notons également une réduction des quantités désorbées des quatre autres gaz. Cette baisse, sans être négligeable, n'est largement pas aussi significative que celle de l'éthanol. Nous pouvons attribuer ce constat à une probable diminution de la densité de greffage due à des conditions d'hydrolyse trop sévères (notamment la durée). Si l'on étudie le graphe de droite, on peut noter pour les deux silanes que l'hydrolyse n'affecte pas significativement la distribution molaire des quatre hydrocarbures (acétylène, éthylène, méthane et propylène). D'après ces résultats, nous sommes ici confortés dans l'idée que ces quatre hydrocarbures soient bien issus de la dégradation des greffons vinyliques dans le cas de la silice silanisée par le VTEO ou le VTMO et des greffons propyliques dans le cas de la silice modifiée par le PTEO ou par le PTMO, ainsi que dans le fait que les alcoyles ne donneraient que des alcools. Cette conclusion importante sur la dégradation thermique des silanes greffés dans le four de TPD est résumée dans la figure 44.

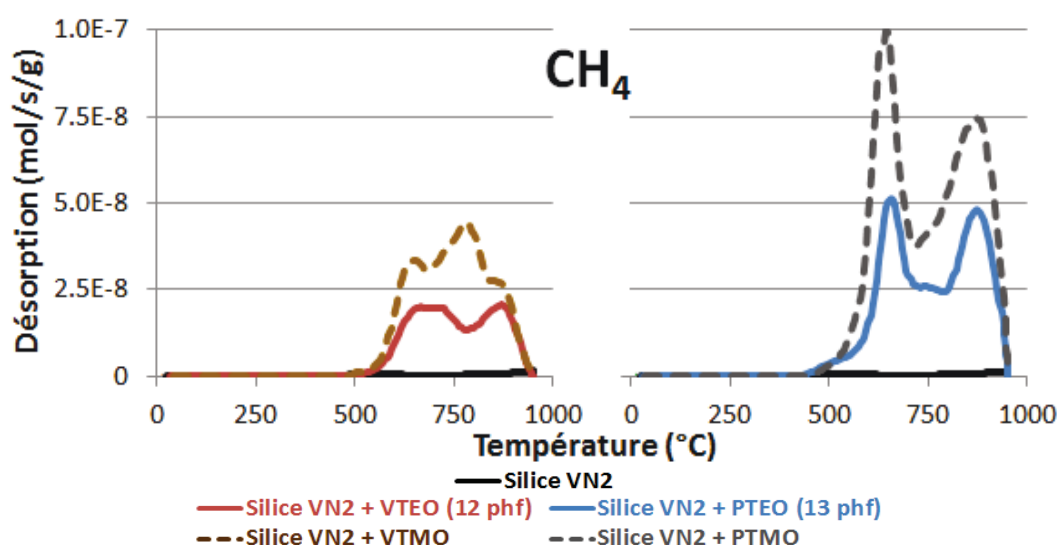


À partir de ce point, nous prenons acte de ce constat et nous allons continuer à étudier qualitativement et quantitativement les thermogrammes de désorption des autres gaz que l'alcool.



**Figure 44: Sur l'ensemble des gaz liés aux groupements organiques, les deux alcools sont associés uniquement aux groupements alcoyles respectifs. Les autres gaz restants ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{H}_2$ ) sont uniquement issus des groupements pendants (vinyles et propyles).**

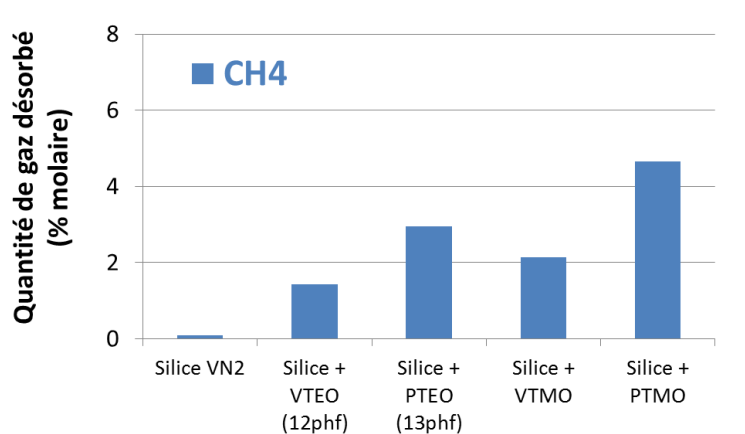
- $\text{CH}_4$



**Figure 45 : TPD-MS : Thermogrammes de désorption du méthane.**

Le thermogramme du dégagement de méthane (figure 45) permet de tirer les enseignements suivants :

- Le dégagement de  $\text{CH}_4$  n'a lieu qu'entre 500 et 950 °C, c'est-à-dire à haute température par rapport à l'alcool.
- Ce dégagement est décomposé en deux pics, à 650 °C et à 850°C.
- Le profil de celui-ci semble être assez différent entre les silanes vinyliques et les silanes propyliques pour lesquels les pics sont plus résolus.
- Les triméthoxysilanes semblent faciliter le dégagement de quantités plus importantes de  $\text{CH}_4$  par rapport aux triéthoxysilanes (figure 46).

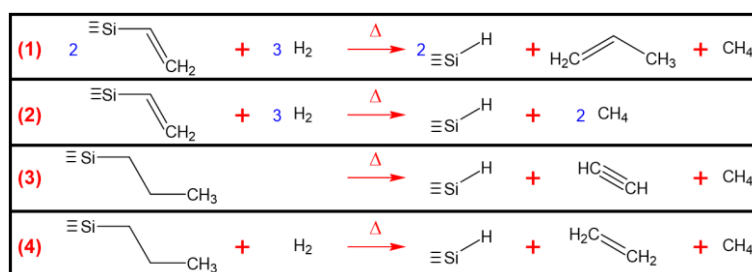


**Figure 46 : Quantité de méthane désorbé pour les différents échantillons, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés.**

De ces différentes constatations, nous pouvons émettre les possibilités suivantes, celles-ci pouvant être compatibles entre elles :

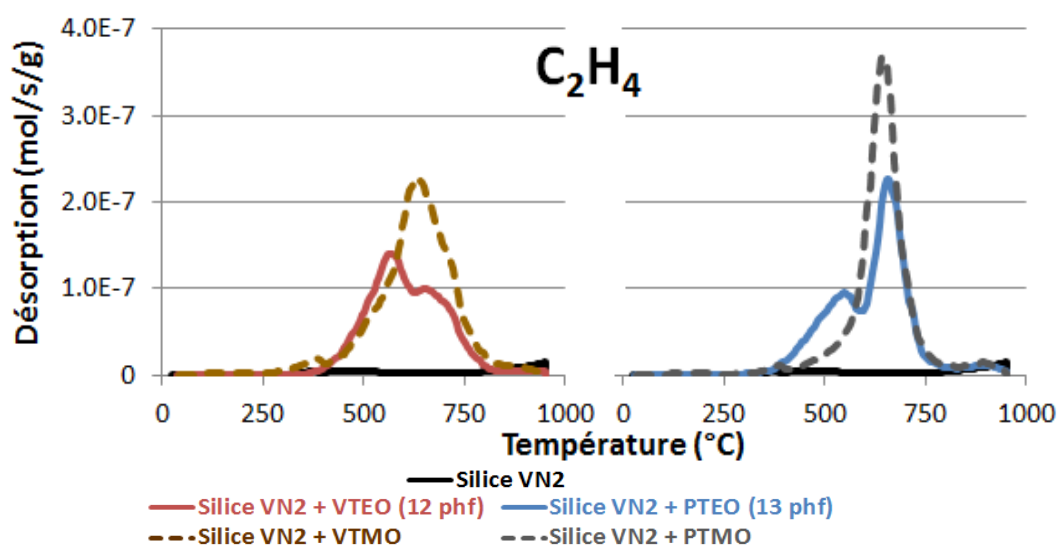
- Les groupements méthoxyles pourraient favoriser la production du méthane à partir des groupements vinyles et propyles en comparaison des groupements éthoxyles.
- Les groupements méthoxyles favoriseraient un taux de greffage plus conséquent.

La figure 47 regroupe les possibilités de dégradation des greffons sous forme de méthane.



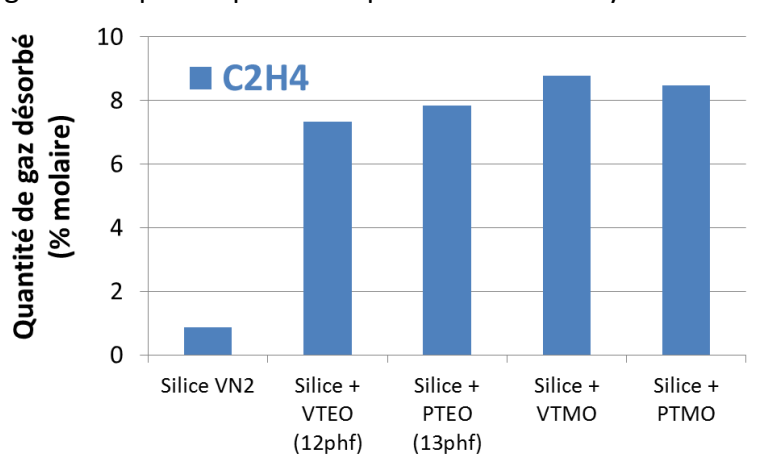
**Figure 47 : Réactions possibles produisant du méthane à partir des groupements vinyliques et propyliques.**

- $C_2H_4$



**Figure 48 : TPD-MS : Thermogrammes de désorption de l'éthylène pour les différents échantillons.**

- D'après la figure 48, le dégagement d'éthylène se fait à des températures intermédiaires par rapport à l'alcool et au méthane, soit entre 400 et 800 °C.
- Ce dégagement paraît être décomposé, pour les triéthoxysilanes, en deux pics, le premier (A) à 550 °C et le second (B) vers 650-700°C; et pour les triméthoxysilanes en un seul pic à haute température (650-700°C).
- Dans le cas des silanes triéthoxyvinyliques, la surface du premier pic est plus grande que celle du second. Ce fait est inversé pour les silanes triéthoxypropyliques où le second pic est plus massif.
- Les quantités totales de  $C_2H_4$  dégagées ne sont pas très dépendantes de la nature du greffon (figure 49). On note éventuellement des quantités légèrement plus importantes pour les triméthoxysilanes.

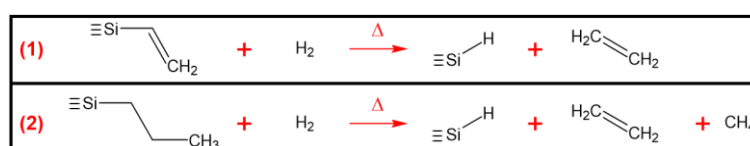


**Figure 49 : Quantité d'éthylène désorbé pour les différents échantillons, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés.**

De ces constatations, les possibilités suivantes peuvent être énoncées, celles-ci pouvant être compatibles entre elles, mais non obligatoirement :

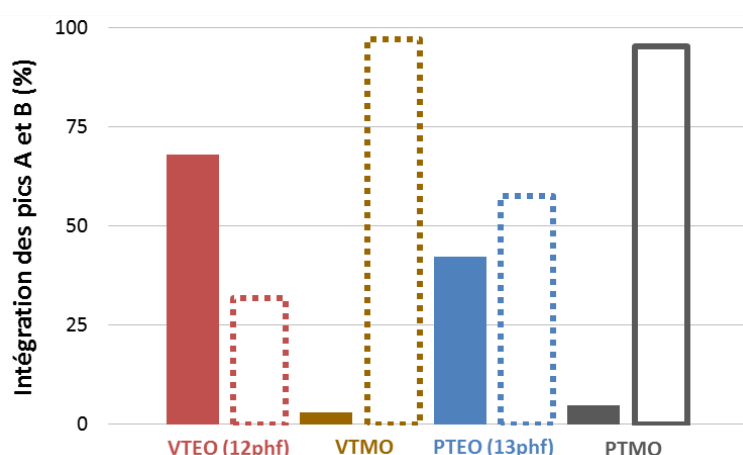
- Les groupements éthoxyles favorisent la dégradation des groupements vinyles et propyles sous forme d'éthylène à basse température (pic A).
- Les groupements méthoxyles favoriseraient un plus grand taux de greffage.

La figure 50 regroupe les possibilités de dégradation des greffons sous forme d'éthylène.



**Figure 50 : Réactions possibles produisant de l'éthylène à partir des groupements vinyliques et propyliques.**

Nous avons tenté de savoir si l'amplitude relative des deux pics A et B des thermogrammes de l'éthylène dépendait des échantillons, afin de pouvoir éventuellement associer les deux pics à une certaine fonction. D'après nos observations précédentes, l'éthylène provient du groupement vinyle des silanes vinyliques (réaction 1, figure 50), et du groupement propyle (réaction 2), dans le cas des silanes propyliques. L'idée est ici d'essayer de déconvoluer les thermogrammes de l'éthylène de chacun des échantillons, pour voir si des conclusions peuvent en être tirées. Nous nous sommes donc servis du logiciel DMfit [11], déjà utilisé en RMN, pour la déconvolution des thermogrammes de la désorption de l'éthylène, en utilisant des pics avec un rapport entre gaussienne et lorentzienne de 0,5. L'efficacité de la déconvolution n'est largement pas aussi parfaite que dans le cas des spectres RMN mais elle permet néanmoins de se faire une bonne idée de la part entre les deux pics (figure 51).

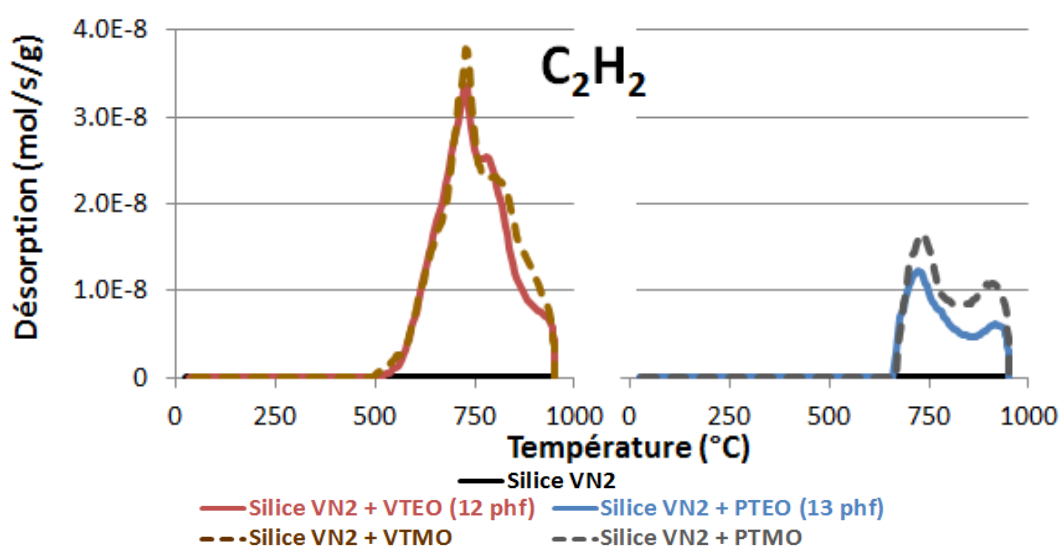


**Figure 51 : TPD-MS - Déconvolution des thermogrammes de l'éthylène pour les différents échantillons silanisés: Evolution de la part des pics A (550 °C) (formes pleines) et B (650-700 °C) (formes vides).**

D'après cette figure, nous avons la confirmation de l'observation de la figure 48, à savoir que la part du pic A est largement négligeable par rapport à la part du pic B dans le cas des méthoxysilanes VTMO et PTMO, puisque nous sommes dans un rapport inférieur à 5/95.

Nous pouvons considérer que le pic A, à basse température, peut être associé à une fragilité thermique des chaînons pendants. Ainsi, les méthoxyles stabiliseraient les chaînons pendants (vinyles ou propyles) par rapport aux éthoxyles. De plus, les groupements éthoxyles fragiliseraient de manière plus importante les chaînons vinyles insaturés que les chaînons saturés.

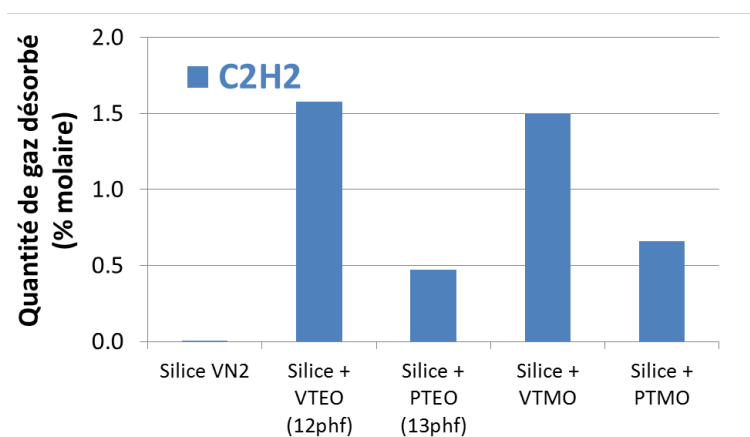
- **C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**



**Figure 52 : TPD-MS : Thermogrammes de désorption de l'acétylène pour les différents échantillons.**

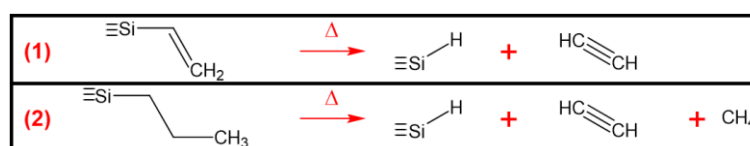
D'après la figure 52, nous faisons les constats suivants :

- L'acétylène est détectable dans la gamme 550-950 °C pour les silanes vinyliques et dans la gamme 680-950 °C pour les silanes propyliques.
- Le type d'alcoyle n'affecte pas le dégagement de l'acétylène, les alcoyles n'influencent donc pas à sa production, ni qualitativement, ni quantitativement (figure 53).
- Il est probable, d'après cette différence et du fait d'une quantité nettement plus abondante pour les produits à bas de vinyle (figure 53), que l'acétylène provienne directement des groupements vinyliques.



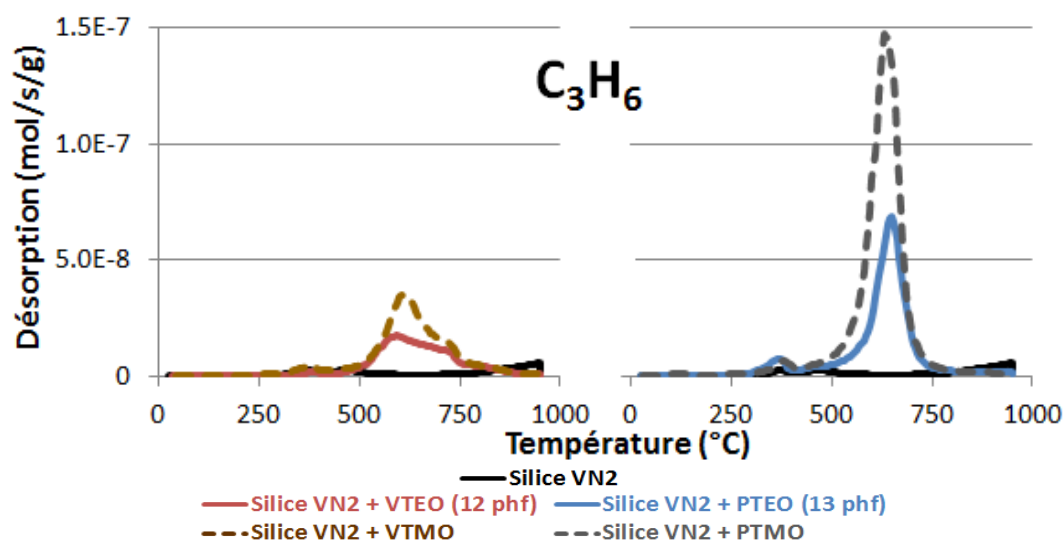
**Figure 53 : Quantité d'acétylène désorbé pour les différents échantillons, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés.**

La figure 54 regroupe les possibilités de dégradation des greffons sous forme d'acétylène.



**Figure 54 : Réactions possibles produisant de l'acétylène à partir des groupements vinyliques et propyliques.**

- $\text{C}_3\text{H}_6$

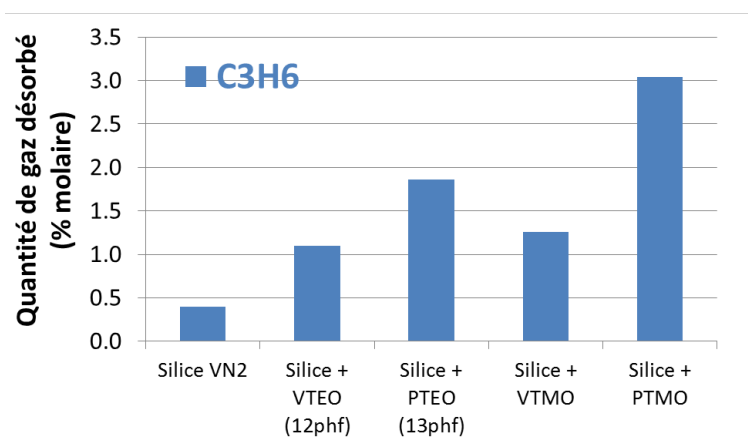


**Figure 55 : TPD-MS : Thermogrammes de désorption du propylène pour les différents échantillons.**

La figure 55 fait ressortir les constatations suivantes :

- Le dégagement du propylène est plutôt localisé, entre 500 et 750 °C.

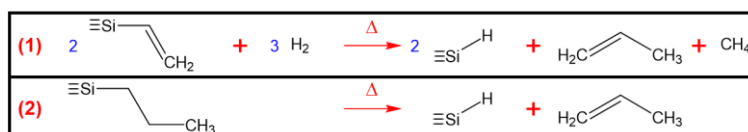
- Celui-ci est logiquement en quantité plus importante pour les propylsilanes avec un pic bien défini à 650-700 °C. Pour les vinylsilanes, le propylène, en quantité moindre mais non négligeable, doit être issu de la recombinaison de divers fragments venant de la décomposition thermique des greffons organiques.
- Les méthoxysilanes VTMO et PTMO présentent les teneurs les plus importantes en propylène par rapport à leur équivalents éthoxysilanes (figure 56).



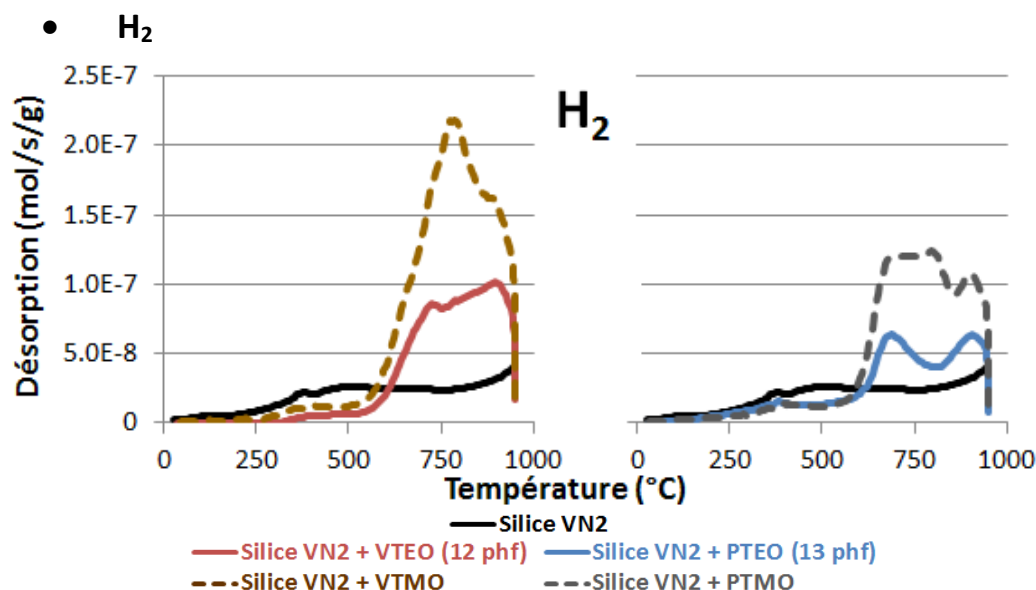
**Figure 56 : Quantité de propylène désorbé pour les différents échantillons, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés.**

Les possibilités expliquant ces observations sont les suivantes :

- La nature de l'alcoyle influence le mécanisme de dégradation thermique du groupement alkyle pendant (vinyle ou propyle).
- Les groupements méthoxyles augmentent la teneur finale en greffons.
- La figure 57 regroupe les possibilités de dégradation des greffons sous forme de propylène.



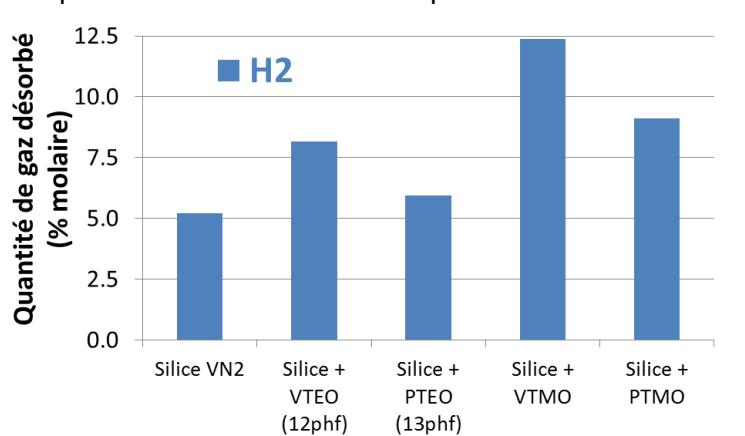
**Figure 57 : Réactions possibles produisant du propylène à partir des groupements vinyliques et propyliques.**



**Figure 58 : TPD-MS : Thermogrammes de désorption du dihydrogène pour les différents échantillons.**

Les thermogrammes de la désorption du dihydrogène (figure 58) permettent de faire les constats suivants :

- Le dihydrogène est détecté en quantité relativement importante, mais qu'à partir de 500 C. L'hydrogène est présent pour la silice non modifiée, mais sa quantité est accrue lorsque des silanes ont été greffés.
- $H_2$  est plus abondamment dégagé dans le cas des produits vinyliques (figure 59).
- Les échantillons à base de méthoxysilanes favorisent notablement la production de l'hydrogène, ce qui pourrait s'expliquer par un taux de greffage plus important dans le cas de ces espèces.



**Figure 59 : Quantité de méthane désorbé pour les différents échantillons, exprimée en pourcentage molaire par rapport à l'ensemble des gaz désorbés.**

- Cet hydrogène est probablement issu de la réaction entre deux Si-H voisins, apparus une fois que les greffons organiques aient été décomposés. La réaction est facilitée par l'omniprésence de l'eau (figure 60). On peut noter que cette réaction consomme une molécule d'eau pour fournir deux molécules de



dihydrogène. Ainsi, l'eau mesurée par l'expérience de TPD-MS et attribuable à la déshydroxylation serait sous-évaluée.

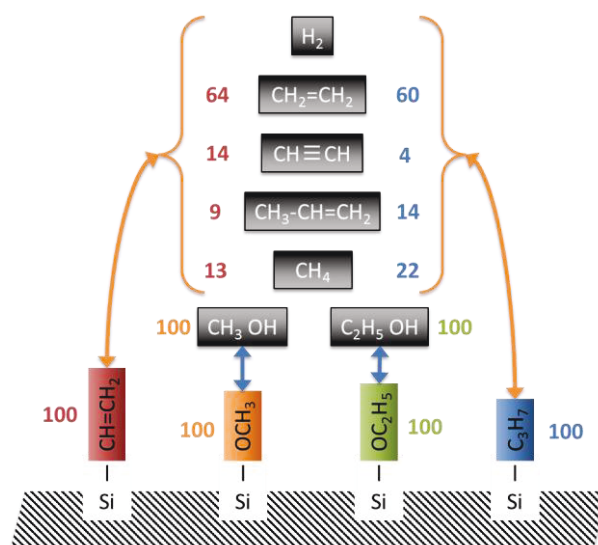


**Figure 60 : Réaction possible produisant du dihydrogène à partir de Si-H voisins présents après la dégradation des greffons vinyliques et propyliques.**

Gardons en mémoire que notre objectif dans ce chapitre est de préciser plus finement les structures des silanes une fois greffés sur la surface de la silice, et plus précisément la proportion des alcoyles (référencés par T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup>, voir RMN) ayant réagi avec les silanols de surface comparé à ceux ayant suivie une réaction d'autocondensation.

Pour conclure sur ces différents thermogrammes, nous pouvons dire que malgré le fait que le dégagement des différents gaz ne soit pas simple, puisque les thermogrammes ne présentent quasiment pas de pics clairement définis, et malgré des possibilités innombrables de recombinaisons à haute température des gaz dégagés, un certain nombre de conclusions peuvent être annoncées :

- Nous pouvons faire abstraction d'un certain nombre de gaz (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO).non-affecté par le traitement de silanisation.
- Les dégagements des alcools sont identifiés en liaison exclusive avec leur groupements alcoyles d'origine, et ces derniers ne se décomposent qu'en alcool.
- Ces résultats sont résumés schématiquement dans la figure 61 avec la distribution des gaz, en nombre de molécules, pour cent groupements fonctionnels initiaux (vinyliques et propyliques). La traçabilité de l'origine des alcools ne pose pas de problème, cent groupements alcoyles initiaux se dégradent thermiquement en cent molécules d'alcool. Pour les autres gaz, on note un enrichissement de l'acétylène et en moindre mesure de l'éthylène avec le groupement vinyle et un enrichissement du méthane et du propylène avec le groupement propyle.



**Figure 61 : TPD-MS : Association des différents gaz liés au greffage avec leurs fonctions respectives. Pour 100 groupements fonctionnels initiaux sont indiqués les nombres de molécules des gaz résultants.**

#### IV.2.5.6. Greffage des silanes : concentration surfacique des greffons et taux de fonctions alcoxyles résiduelles

Une fois les silices modifiées, nous avons déjà vu en étude RMN que, les silanes greffées peuvent présenter diverses structures T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> pour lesquels l'atome de silicium du silane greffé porte deux groupements alcoxyles résiduels, un seul ou aucun respectivement. Les groupements présents en surface sont donc des groupements vinyliques ou propyliques, ainsi que des groupements alcoxyles résiduels (éthoxyles ou méthoxyles).

Notre objectif initial par rapport à la TPD-MS était de déterminer le nombre de greffons vinyliques ou propyliques par unité de surface, ainsi que le rapport "alcoxylole résiduel/greffon". Nous avons pu constater que l'étude des thermogrammes de TPD-MS est assez complexe, puisque nous n'obtenons pas de pics clairement définis et facilement identifiables (figures 29, 39, 45, 48, 52, 55 et 58). Néanmoins, il est apparu que la distribution molaire de quatre des gaz liés au greffage (méthane, éthylène, acétylène et propylène) reste indépendante du taux de greffage à fonction pendante (vinyle ou propyle) constante. Ce constat nous a permis une association fine des gaz et des quatre fonctions présentes en surface, après greffage de nos différents silanes. Ainsi, il est maintenant possible de convertir les quantités de gaz mesurées efficacement par la TPD-MS en densité surfacique moyenne des différents greffons et alcoxyles résiduels.

La figure 62 présente ainsi les densités surfaciques des groupements vinyliques, propyliques et aussi des groupements alcoxyles. Ces données sont calculées d'après les équations suivantes :

$$n_C = n_{CH_4} + n_{C_2H_2} + n_{C_2H_4} + n_{C_3H_6}$$

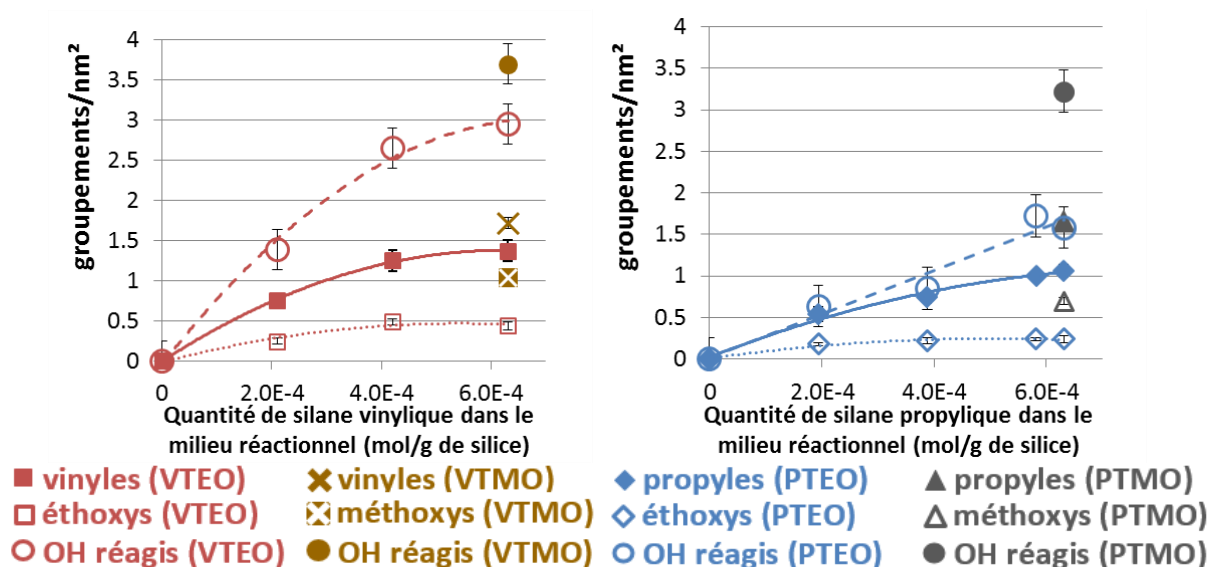
$$N_C = n_{C \text{ (silice silanisée)}} - n_{C \text{ (silice non-modifiée)}}$$

$$n_{\text{vinyle}} = N_C/2 \text{ et } n_{\text{propyle}} = N_C/3$$

$$n'_{\text{vinyle}} = \frac{n_{\text{vinyle}} \times N_A}{S_{\text{spé}} \times 10^{18}} \text{ et } n'_{\text{propyle}} = \frac{n_{\text{propyle}} \times N_A}{S_{\text{spé}} \times 10^{18}}$$

**Équations 3**

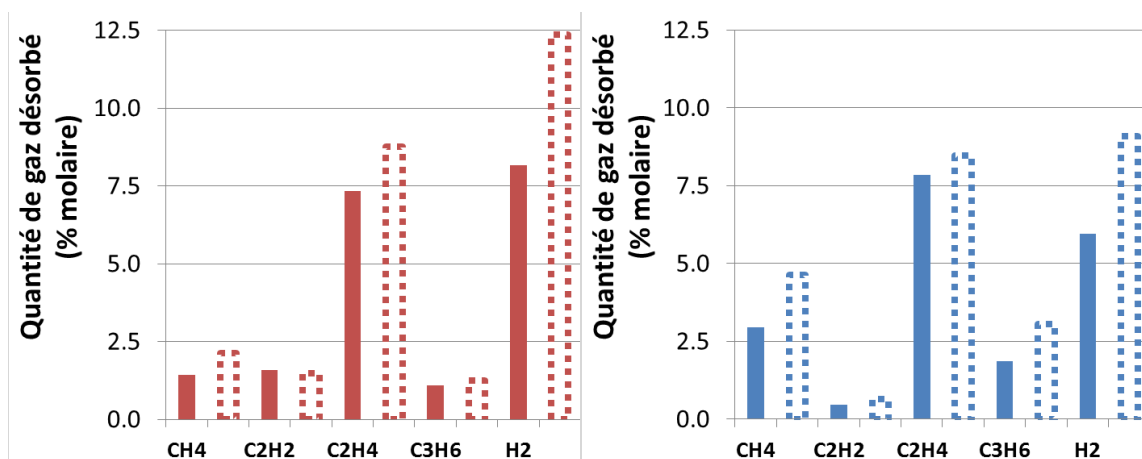
Où  $n_C$  correspond à la quantité de carbone (mol/g d'échantillon) dont la source correspond aux quatre hydrocarbures (acétylène, éthylène, méthane et propylène),  $N_C$  à la quantité de carbone liée aux groupements vinyliques et propyliques (mol/g d'échantillon),  $n_{\text{vinyle}}$  et  $n_{\text{propyle}}$  respectivement aux concentrations en groupements vinyliques et propyliques (mol/g d'échantillon) et enfin  $n'_{\text{vinyle}}$  et  $n'_{\text{propyle}}$  les mêmes concentrations exprimées en nombre de molécules par  $\text{nm}^2$ .



D'après cette figure, nous pouvons observer la croissance de la densité surfacique en groupes pendants (vinyliques ou propyles) avec la concentration initiale en silane VTEO et PTEO. Cette croissance se fait dans les deux cas selon une loi polynomiale. Comme d'après les autres techniques d'analyse (analyse thermogravimétrique, RMN du  $^{29}\text{Si}$ , analyse élémentaire du carbone et également la quantité de carbone déterminée par TPD-MS), la saturation est atteinte à plus faible concentration initiale en silane pour le VTEO en comparaison du PTEO; en effet, le maximum est atteint à environ  $6,2 \cdot 10^{-4}$  et  $8,1 \cdot 10^{-4}$  moles par gramme de silice, respectivement. On peut aussi noter que la densité surfacique finale est plus conséquente pour le VTEO que pour le PTEO.

Sur la même figure nous comparons ces résultats avec ceux obtenus avec les silanes à base de triméthoxytes à une seule concentration initiale, la maximale. Les échantillons de silice modifiée par les triméthoxysilanes montrent des densités de groupes pendants plus importantes que leurs homologues triéthoxysilanes. Ainsi le VTMO présente une concentration surfacique d'environ 1,7 vinyliques par  $\text{nm}^2$  contre environ 1,4 pour le VTEO à

concentration initiale dans le milieu réactionnel équivalente. De même, le PTMO donne une concentration de 1,6 molécules par nm<sup>2</sup> contre environ 1,1 pour le PTEO à 13 phf. Ceci explique alors en partie les quantités dégagées plus importantes de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> que l'on avait noté d'après l'analyse des thermogrammes (figures 46, 49, 54, 56 et 59) et qui sont résumés dans la figure 63.

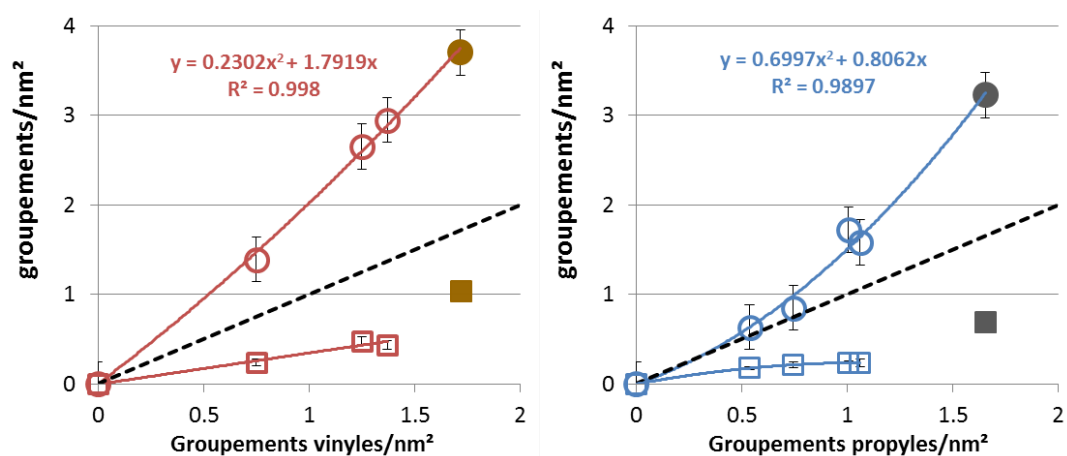


**Figure 63: TPD-MS: Quantité molaire des gaz désorbés (méthane, acétylène, éthylène, propylène et hydrogène) pour les vinylsilanes en rouge et les propylsilanes en bleu. Les formes pleines concernent les éthoxysilanes et les formes vidées avec pointillés concernent les méthoxysilanes.**

Au niveau des groupements alcoyles résiduels, nous pouvons noter que leur concentration surfacique est dans l'ensemble bien inférieure à celle des groupes pendants, ce qui signifie que l'espèce T<sup>3</sup> est majoritaire pour les deux types de silanes. La majorité des alcoyles a alors réagi soit avec les hydroxyles de surface, soit dans une auto-réaction intermoléculaire. Les échantillons de triméthoxysilanes montrent également des valeurs plus importantes que leurs homologues triéthoxysilanes en termes de groupements alcoyles mais restent bien inférieurs aux groupements pendants.

Pour les silanols ayant réagi lors du greffage, on note comme précédemment (figure 32) une évolution selon une loi polynomiale (proche de la linéarité pour le PTEO). Pour les vinylsilanes, le nombre de silanols consommés semble être environ deux fois plus élevé que celui des groupements vinyles, quel que soit la concentration initiale et la nature de l'alcoyle tandis que pour les propylsilanes, les deux grandeurs sont plutôt proches.

Examinons à présent en figure 64 l'évolution des silanols et des alcoyles en fonction de la concentration surfacique des deux types de greffons.



**Figure 64 : Evolution de la densité surfacique des silanols ayant réagi lors du greffage (cercles) et des alcoyles résiduels (carrés) en fonction de la densité surfacique en groupements pendants (vinyles à gauche ou propyles à droite). Les points sont ouverts pour les silanes à base d'éthoxyles et fermés pour les méthoxyles. La ligne en pointillé est la médiane.**

Plusieurs conclusions peuvent être tirées:

- Les silanols sont consommés au début de la réaction en parité avec les greffons à base de propyles mais nettement plus (le double) pour les greffons à base de vinyles. La consommation relative des silanols augmente avec le taux de greffage, comme si les silanols isolés réagissaient en premier, puis de plus en plus les géminés. Cette tendance est nettement (trois fois) plus prononcée en cas de silane vinylique.
- Les alcoyles sont minoritaires par rapport aux greffons pendants, avec moins d'un groupement par greffon, et ce, dès le départ de la réaction. Ceci indique que la réaction inter-alcoyles est privilégiée et que le greffage se fait par paquets ou îlots. Les propylsilanes montrent une saturation des éthoxyles résiduels par molécule greffée alors que ces derniers continuent à augmenter proportionnellement pour les vinylsilanes.
- L' "avancement" de la réaction (haute concentration initiale en silane) se fait au détriment des groupements silanols (géminés) laissant d'avantage de groupements alcoyles.
- Les silanes vinyliques favorisent la consommation des silanols tandis que les propyliques favorisent la réaction inter-alcoyles.
- Les silanes à base de groupements méthoxyles suivent les mêmes lois que ceux à base de groupements éthoxyles en ce qui concerne la consommation des silanols, mais semblent différer dans leurs cinétiques de réaction. Pour les alcoyles résiduels, les méthoxysilanes semblent s'éloigner de la continuité visible pour les éthoxysilanes avec des taux de méthoxyles supérieures aux taux d'éthoxyles.

## **IV.3. CAS DE LA SILICE VN2 MODIFIEE**

### **SUCCESSIVEMENT PAR LES DEUX SILANES**

### **VTEO ET PTEO**

Il serait bien à ce point du chapitre de présenter deux cas spéciaux de modifications de la silice VN2 sous la lumière de celles que nous avons déjà étudiée: VTEO, PTEO, VTMO et PTMO.

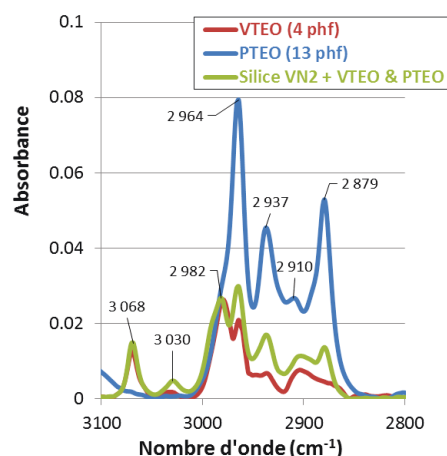
Pour le premier échantillon, il s'agit de la silice VN2 dont la modification est conçue en deux étapes par le greffage successif de VTEO (4 phf) pour avoir une surface réactive contrôlée et de PTEO (13 phf) pour neutraliser le reste de surface vierge. Celui-ci est donc à comparer aux échantillons de silice VN2 modifiée par 4 phf de VTEO et de silice VN2 modifiée par 13 phf de PTEO.

Nous allons résumer dans cette partie les principaux résultats de ces deux échantillons d'après les différentes techniques de caractérisation (spectroscopie IRTF, ATG, analyse élémentaire, RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$ , et TPD-MS), en tenant compte de tout ce qui a été conclu auparavant.

#### **IV.3.1. Succès du greffage secondaire de PTEO**

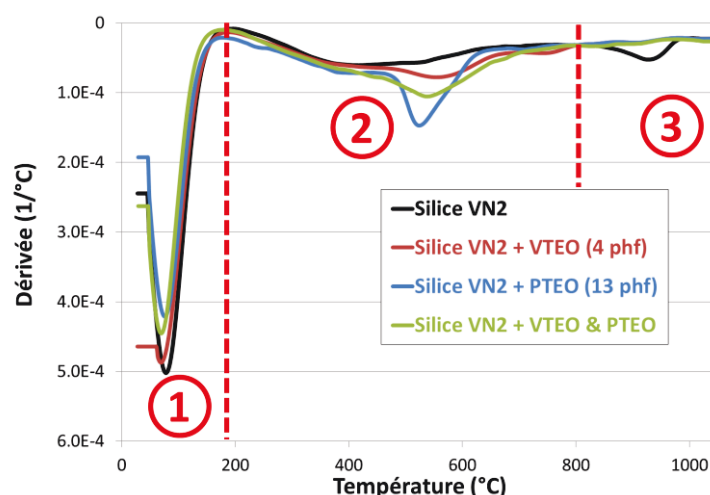
Pour l'échantillon de silice VN2 modifié à deux reprises, nous partons de l'échantillon de silice traité par 4 phf VTEO que nous avons examiné et caractérisé précédemment. Plusieurs des techniques donnent des signes permettant de confirmer un greffage effectif de PTEO sur la silice VN2 précédemment traitée par le VTEO. Les résultats sont en effet intermédiaires aux deux échantillons modifiés uniquement par le VTEO (4 phf) et uniquement par le PTEO (13 phf).

La première technique confirmant cet état de fait est la spectroscopie infrarouge dont les résultats sont présentés dans la figure 65. En effet, on note d'après les spectres dans la gamme  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , après avoir retranché le spectre de la silice non modifiée, que l'échantillon doublement traité est très proche qualitativement de l'échantillon de silice VN2 modifiée par le VTEO à 4 phf. Toutefois, une légère élévation de l'intensité est observable pour les pics à  $2964$ ,  $2937$ ,  $2910$  et  $2879\text{ cm}^{-1}$ , ce qui se traduit par une augmentation de l'aire sous la courbe dans la zone  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  (voir en annexe 5.). Ces pics étant plus intenses pour l'échantillon de silice VN2 modifiée par le PTEO, ceci est un élément prouvant l'ajout de PTEO malgré la présence initiale de VTEO à la surface de la silice.



**Figure 65 : Spectres IRTF en réflexion diffuse; soustraction des spectres des échantillons silanisés (VTEO (4 phf), PTEO (13phf) et mélange VTEO puis PTEO) avec le spectre de la silice non silanisée. Agrandissement de la zone 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$ .**

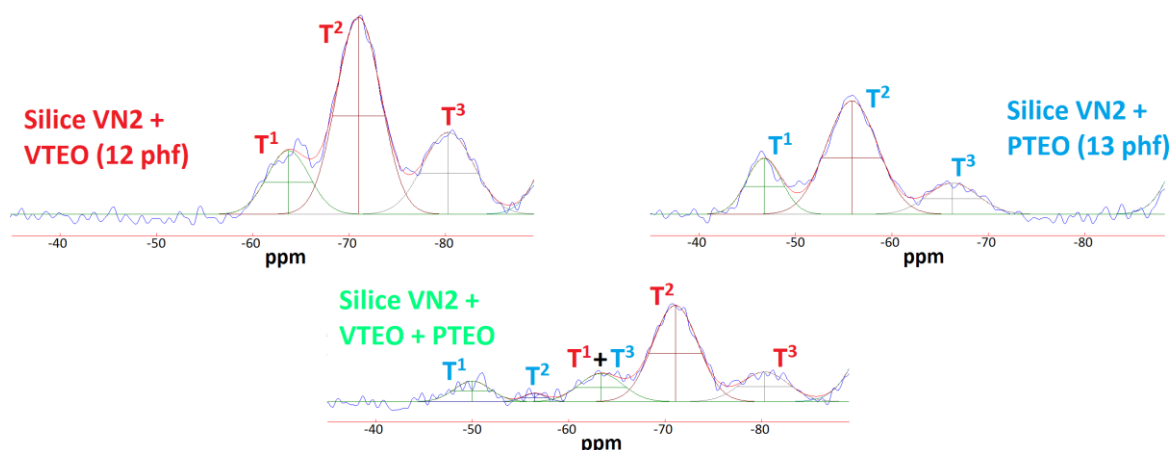
La deuxième technique qui confirme le greffage de PTEO sur une surface de silice déjà recouverte de VTEO est l'analyse thermogravimétrique. Sur la figure 66, l'échantillon de silice VN2 modifiée par les deux silanes, VTEO puis PTEO, présente en effet un comportement qualitatif intermédiaire aux échantillons modifiés uniquement par l'un ou l'autre de ces mêmes silanes. La perte de masse pour cet échantillon dans la zone 2 s'étend jusque vers 800 °C comme c'est le cas de la silice greffée VTEO et un pic plus distinct apparaît vers 550 °C comme pour la silice greffée PTEO.



**Figure 66 : Analyse thermogravimétrique sous azote (100 ml/min) de 30 à 1050 °C (10 °C/min), courbes DTG. Comparaison de la silice VN2 doublement silanisée et des silices modifiées uniquement par 4 phf de VTEO et uniquement par 13 phf de PTEO.**

La RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  est la méthode qui appuie le plus la thèse d'un greffage effectif de PTEO sur la silice VN2 malgré la présence initiale de VTEO. En observant la zone de -40 à -90 ppm des spectres (figure 67), on peut effectivement noter pour l'échantillon modifié à deux reprises la présence d'un massif plus complexe, d'environ -45 à -85 ppm, par rapport aux deux échantillons silanisés une seule fois. La déconvolution par le logiciel DMfit permet d'y attribuer cinq composantes. Au regard des déplacements chimiques de celles-ci, on peut

considérer que l'échantillon doublement silanisé présente les espèces  $T^2$  ( $\delta = -71$  ppm) et  $T^3$  ( $\delta = -80$  ppm) du VTEO ainsi que les espèces  $T^1$  ( $\delta = -49$  ppm) et  $T^2$  ( $\delta = -56$  ppm) du PTEO. Il est tout à fait envisageable que la cinquième composante, située vers -64 ppm, corresponde simultanément aux espèces  $T^1$  du VTEO et aux espèces  $T^3$  du PTEO. Cependant, il est impossible de connaître la part entre les deux espèces. La comparaison de cette composante avec les autres échantillons est de ce fait limitée.



**Figure 67 : Spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  en CP-MAS des échantillons de silice VN2 silanisée par le VTEO (12 phf), par le PTEO (13 phf), et successivement par le VTEO (4 phf) et le PTEO (13 phf). Agrandissement de la zone de -40 à -90 ppm.**

Indépendamment de ces preuves visuelles apportées par l'analyse infrarouge, l'ATG et la RMN, la quantité de carbone mesuré via les différentes techniques montre des quantités de matière organique plus élevées de l'échantillon doublement traité par rapport à l'échantillon uniquement silanisé par le VTEO à 4 phf, ce qui est très certainement attribuable à l'ajout de PTEO. Entre parenthèses, nous avons déjà souligné dans la première partie de ce chapitre que les différentes techniques s'accordaient parfaitement concernant le taux de carbone ( $P_G$  calculé par ATG, taux de carbone mesuré par analyse élémentaire et calculé par TPD-MS). Ceci n'est en rien perturbé pour cet échantillon. La teneur en carbone de cet échantillon est ainsi de 1,1 %, 1,0 % et 1,1 % respectivement pour l'ATG, l'analyse élémentaire et la TPD-MS, contre 0,7 % selon les trois techniques pour l'échantillon modifié par 4 phf de VTEO. On notera que l'échantillon modifié par le PTEO à 13 phf possède une teneur en carbone de 1,1 %, 1,0 % et 1,1 % respectivement pour les trois méthodes (voir annexe 6.1.).

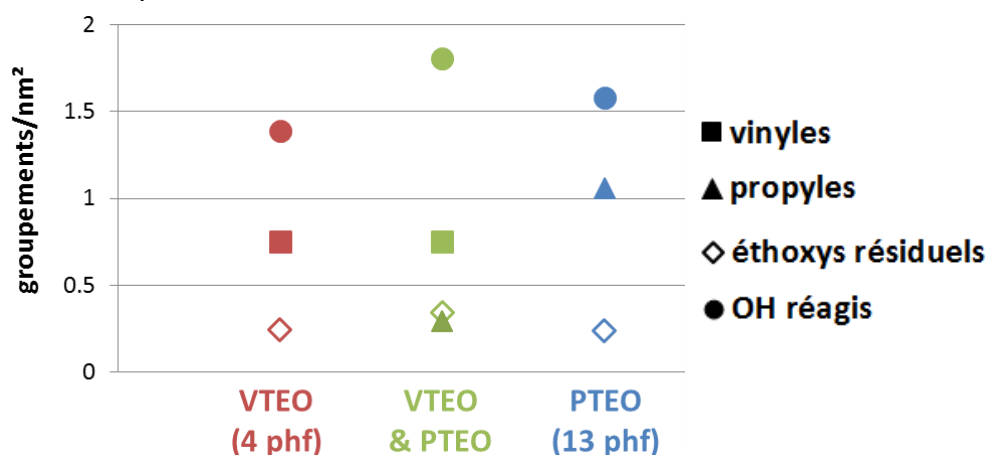
Le dernier paramètre qui diffère entre l'échantillon de silice VN2 doublement silanisé et les deux échantillons modifiés uniquement par le VTEO ou le PTEO est la consommation des silanols de la silice VN2 lors de l'étape de greffage. Sur ce point, un désaccord peut être observé selon les méthodes de mesure (voir en annexe 6.2.). L'analyse thermogravimétrique indique en effet une consommation légèrement moindre des groupements hydroxyles par rapport aux deux autres échantillons. À l'opposé, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  et la TPD-MS indiquent que la consommation des silanols est plus élevée par rapport aux deux échantillons modifiés qu'une seule fois. Rappelons ici que les silanols mesurés par les différentes techniques ne sont pas les mêmes, puisqu'on utilise la perte de masse entre 820 et 1050 °C pour l'ATG, la quantité



d'eau dégagée sous vide entre 190 et 950 °C pour la TPD-MS et la quantité des espèces  $Q^3$  pour la RMN du  $^{29}\text{Si}$  (en négligeant les espèces  $Q^2$ ).

### IV.3.2. Densité des greffons, des groupes éthoxyles et des silanols ayant réagi.

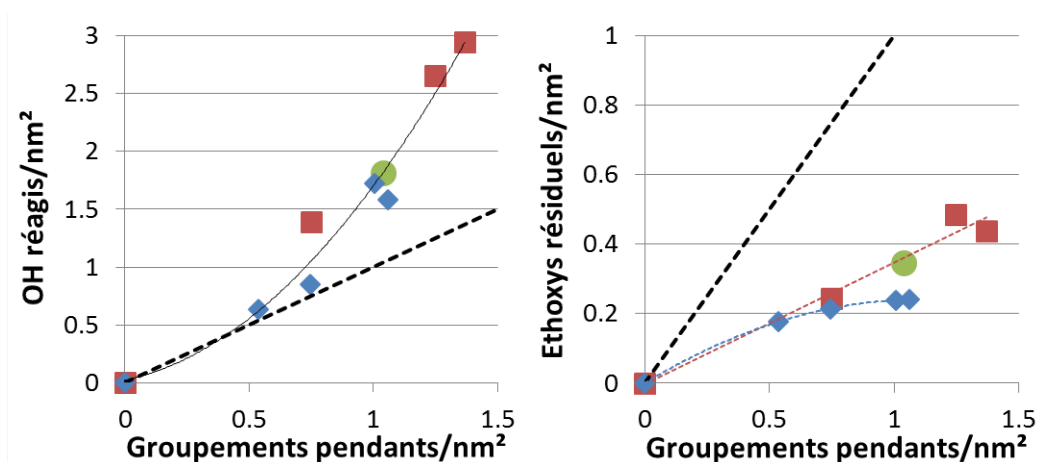
De même que les échantillons de silice VN2 modifiés par le VTEO, VTMO, PTEO et PTMO, il est possible d'estimer pour l'échantillon doublement silanisé, à partir des données de la TPD-MS, les concentrations surfaciques des différents éléments qui sont les groupements pendants vinyles et propyles, les groupements alcoxyles résiduels, et enfin les groupements silanols qui ont réagi lors de l'étape de greffage. Cependant, cet échantillon particulier pose un problème au niveau des greffons pendants. En effet, le calcul permettant d'obtenir leurs concentrations surfaciques nécessite le choix entre les groupements vinyles ou propyles, puisque le nombre d'atomes de carbone diffère entre les deux (respectivement deux et trois) (voir les calculs en section IV.2.5.6). Nous prenons le parti de considérer la teneur en vinyles comme étant exactement celle de l'échantillon modifié uniquement par 4 phf de VTEO. Ainsi, le reste du dégagement de méthane, d'acétylène, d'éthylène et de propylène ne correspondrait qu'à des groupements propyles. Les différentes valeurs sont regroupées dans la figure 68. L'échantillon doublement silanisé possède ainsi un taux de silanols ayant réagi supérieur aux deux autres échantillons, un taux de vinyles équivalent à celui de l'échantillon modifié par le VTEO (contrainte imposée), un taux de propyles environ quatre fois moindre par rapport à la silice traitée par le PTEO (à 13 phf) et enfin un taux légèrement supérieur voire équivalent d'éthoxyles résiduels.



**Figure 68 : TPD-MS : estimation de la concentration surfacique en groupements vinyles, propyles, éthoxyles résiduels et en silanols ayant réagi. Comparaison de l'échantillon doublement silanisé et des échantillons modifiés uniquement par le VTEO et par le PTEO.**

Si l'on trace l'évolution de la concentration de silanols ayant réagi lors de l'étape de greffage en fonction de la concentration des greffons pendants fixés à la surface (figure 69), on observe une quasi-continuité entre les différents échantillons (quelle que soit la nature du silane) selon une loi polynomiale. A faible taux de greffage (groupes pendants), le nombre d'OH ayant réagi est équivalent au nombre de greffon. Au-delà d'un certain seuil (environ 0,75

molécule/nm<sup>2</sup>) le nombre de silanols réagissant croît de manière plus importante. Ainsi, le processus de greffage au niveau de la consommation des silanols est le même, qu'importe la nature du silane.



**Figure 69 : TPD-MS : Evolution de la densité surfacique des silanols ayant réagi lors du greffage (à gauche) et des éthoxyles résiduels (à droite) en fonction de la densité surfacique en groupements pendants (vinyles ou propyles).**

Si l'on se concentre sur les éthoxyles résiduels, on observe que ceux-ci évoluent de manière un peu différente selon la nature du silane (vinyle ou propyle), avec une tendance à la saturation pour le PTEO qui n'est pas encore atteinte pour le VTEO.

L'échantillon doublement silanisé s'inscrit parfaitement dans la continuité observée pour les silanols consommés et semble intermédiaire des deux types de silanes (vinyles ou propyles) pour les éthoxyles résiduels. Ceci est le dernier élément mettant en avant l'état intermédiaire de l'échantillon doublement silanisé par rapport à la silice traitée par 4 phf de VTEO et la silice modifiée par 13 phf de PTEO.

### IV.3.3. Nuances sur la double silanisation

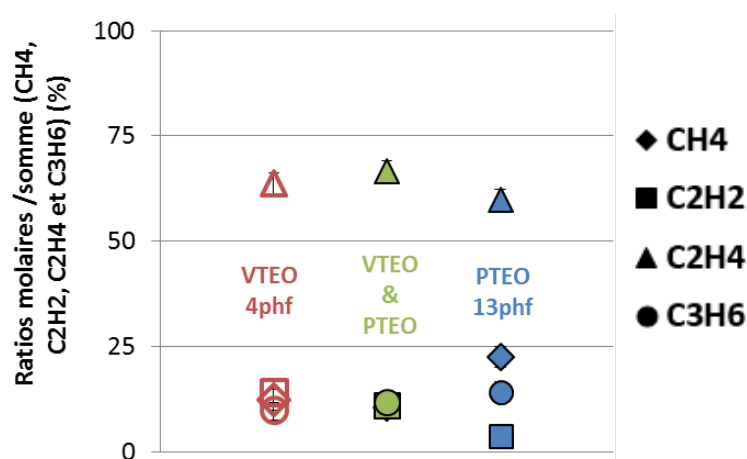
Bien que l'on prenne acte d'un greffage effectif de PTEO sur la silice VN2 déjà recouverte de VTEO, certaines nuances doivent être rapportées d'après certains résultats de la RMN et de la TPD-MS.

Dans le cas de la RMN, en prenant le parti de confronter quantitativement les espèces T entre les différents échantillons, les calculs issus de la déconvolution des spectres (voir annexe 7.) montrent que l'échantillon doublement greffé possède un taux d'espèces T<sup>2</sup> vinyliques ( $\delta = -71$  ppm) similaire à l'échantillon de silice VN2 modifié par 4 phf de VTEO, mais des teneurs en T<sup>3</sup> ( $\delta = -80$  ppm) inférieures. De même, le pic à 64 ppm est inférieur en intensité à celui de la silice modifiée uniquement par le VTEO. Même si l'on attribue totalement, et de manière arbitraire, cette composante aux espèces T<sup>1</sup> vinyliques (en négligeant les espèces T<sup>3</sup> propyliques), cela signifierait que les espèces T<sup>1</sup> vinyliques sont moins présentes après un greffage supplémentaire de PTEO. En clair, il apparaîtrait que l'échantillon doublement

silanisé possède moins d'unités provenant du silane VTEO après le greffage de PTEO supplémentaire, par rapport à la silice traitée qu'une seule fois. Cette baisse, si elle se confirme, ne devrait pouvoir s'expliquer que par le départ de molécules de VTEO greffées lors de l'étape de greffage des molécules de PTEO. En effet, avant l'ajout de silane PTEO dans le mélange réactionnel, la silice modifiée est agitée dans le xylène avec la stabilisation de la température à 120 °C. Lors de cette phase, on peut imaginer que de l'eau physisorbée réagisse par hydrolyse avec des fonctions éthoxyles résiduelles pour former de l'éthanol. Cet éthanol pourrait éventuellement réagir avec des molécules greffées par alcoxylation (voir figure 2) ce qui aurait pour effet de diminuer légèrement le taux de greffage de VTEO. Au niveau des espèces propyliques, même si les valeurs de  $T^1$  et  $T^2$  ne sont pas nulles, elles restent assez faibles voire anecdotiques pour les  $T^2$  par rapport à l'échantillon de silice modifiée par le PTEO à 13 phf. Cela pourrait signifier que la silice est quasiment saturée de greffons de VTEO et que nos conditions expérimentales de greffage ne permettent pas l'ajout de beaucoup plus de silane, en l'occurrence de PTEO, ce qui contredit les preuves de la réussite du greffage de PTEO. Cette contradiction peut être associée avec la portée quantitative des mesures RMN.

Du point de vue de la TPD-MS, deux données viennent pondérer le succès du double greffage. Ces données sont la répartition molaire des quatre hydrocarbures (méthane, acétylène, éthylène et propylène) déjà discutée pour les échantillons de silice modifiée par le VTEO, VTMO, PTEO et PTMO (figure 42), ainsi le thermogramme du dégagement d'éthylène.

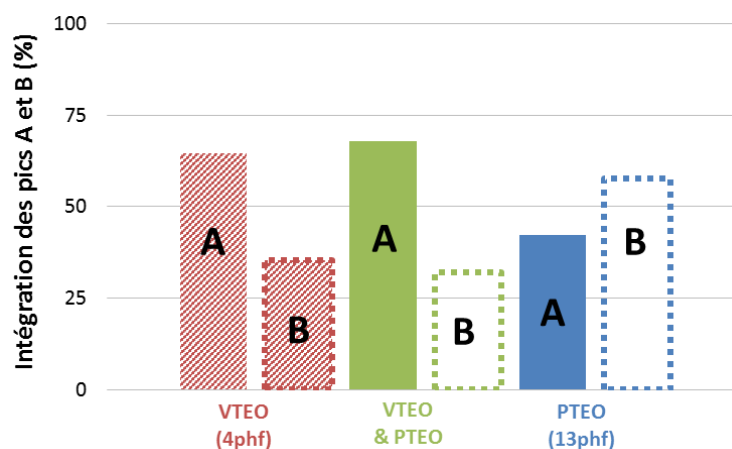
On note ainsi que la répartition molaire des quatre hydrocarbures de l'échantillon doublement silanisé est comparable à celle de l'échantillon silanisé uniquement à l'aide du vinylsilane (4 phf), avec environ 70 % d'éthylène et approximativement 10 % pour chacun des gaz restant (figure 70). La distribution molaire est par contre assez modifiée pour l'échantillon de silice traitée par 13 phf de PTEO, avec notamment des valeurs différentes pour le méthane, l'acétylène et le propylène.



**Figure 70: TPD-MS : Répartition molaire des quatre hydrocarbures dégagés : CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.**

Concernant le thermogramme du dégagement d'éthylène de l'échantillon doublement silanisé, celui-ci peut être déconvolué selon deux pics A et B comme pour les silices modifiées

uniquement par le VTEO ou par le PTEO (figure 48). La répartition entre les deux pics se rapproche plutôt de l'échantillon modifié par le vinylsilane que de l'échantillon modifié par le propylsilane (figure 71), avec une dégradation préférentielle à basse température.



**Figure 71 : TPD-MS: Déconvolution du thermogramme de désorption de l'éthylène. Intégration des pics A (550 °C, formes pleines) et B (650-700 °C, formes pointillées).**

Ainsi, ces deux données (distribution molaire des quatre hydrocarbures et allure du thermogramme d'éthylène) ne montrent pas une situation intermédiaire de l'échantillon doublement silanisé mais une situation plutôt proche de la silice modifiée par 4 phf de VTEO. Nous avons déjà signalé que le dégagement assez complexe des gaz est particulièrement sensible aux différents groupements présents en surface. On peut tout à fait penser que les groupements vinyles, qui se dégradent particulièrement à basse température, puissent modifier le comportement de dégradation thermique des greffons propyliques. Une autre hypothèse est que les greffons propyliques ne soient pas en quantité suffisante pour influencer la dégradation totale de l'ensemble des gaz.

## IV.4. RESUME

Nous avons vu à travers ce chapitre une étude assez large du greffage de silane sur nos silices. Nous présentons ici un résumé des conclusions que nous avons pu tirer.

- L'ensemble des techniques montre que chacune des silices a été greffée avec succès.
- Le taux de greffage, en termes de quantité de carbone, augmente avec le taux de silane mis en jeu dans le milieu réactionnel. Cette augmentation est de type polynomial pour le VTEO. Pour le PTEO, cette évolution est soit linéaire (ATG), soit polynomiale (analyse élémentaire et TPD-MS). Dans tous les cas, le VTEO montre les signes les plus probants d'une saturation proche, ce qui est moins vrai pour le PTEO.

- Les méthoxysilanes présentent les quantités de carbone les plus importantes par rapport aux éthoxysilanes correspondant.
- Parallèlement au greffage des fonctions organiques, les différentes méthodes (IRTF, ATG, RMN et TPD-MS) montrent que le greffage induit une diminution de la quantité de silanols restant. Cette consommation évolue selon une loi polynomiale pour les deux échantillons VTEO et PTEO. De même que pour le taux de carbone, les méthoxysilanes montrent une consommation plus importante des silanols que les éthoxysilanes.
- La TPD-MS nous a fait poser plusieurs hypothèses que nous pensons valides :
  - 1) les greffons de silane se décomposent en alcool (éthanol ou méthanol), méthane, éthylène, acétylène, propylène et enfin hydrogène,
  - 2) l'alcool correspond aux groupements alcoyles résiduels
  - 3) les gaz  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$  correspondent aux groupements vinyliques ou propyliques
- D'après la TPD-MS, la concentration surfacique en molécules de silane augmente selon une loi polynomiale pour le VTEO et le PTEO avec la quantité de silane mise en jeu. On s'approche plus de la saturation dans le cas du VTEO que dans le cas du PTEO. Cette concentration surfacique est plus importante dans le cas des méthoxysilanes. De même, le nombre de groupements éthoxyles résiduels par unité de surface augmente selon une loi polynomiale pour le VTEO et le PTEO. Le rapport groupements alcoyles résiduels par molécule greffée est relativement stable pour le VTEO voire diminue pour le PTEO, ce qui est en accord avec la possibilité de réactions intermoléculaires lorsque la concentration surfacique est suffisante. Les méthoxysilanes présentent les rapports « alcoyles résiduels/greffon » les plus grands.
- Des indices montrent la présence de groupements propyles sur l'échantillon doublement silanisé, mais ceux semblent être largement moins présents que les groupements vinyliques apportés par la première étape de greffage de VTEO.

## IV.5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 31–50.
- [2] M. L. Kraleovich, J. L. Koenig, *Rubber Chemistry and Technology* **1998**, *71*, 300–309.
- [3] S. Musi\_, N. Filipovi\_-Vincekovi\_, L. Sekovani\_, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2011**, *28*, 89 – 94.
- [4] A. Blume, M. Janik, H. J.-P. Gallas, F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, *KGK-KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* **2008**, *61*, 359–362.
- [5] J. P. Gallas, J. C. Lavalley, A. Burneau, O. Barres, *Langmuir* **1991**, *7*, 1235–1240.
- [6] A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, J. P. Gallas, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, *Advances in Colloid and Interface Science* **1990**, *33*, 91–330.
- [7] A. Burneau, O. Barres, J. P. Gallas, J. C. Lavalley, *Langmuir* **1990**, *6*, 1364–1372.
- [8] S. Thongsang, N. Sombatsompop, A. Ansarifar, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 1296–1304.
- [9] Z. Olejniczak, M. Łęczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa, *Journal of Molecular Structure* **2005**, *744-747*, 465–471.
- [10] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173*, 1–38.
- [11] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40*, 70–76.
- [12] R. H. Glaser, G. L. Wilkes, C. E. Bronnimann, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, *113*, 73–87.
- [13] L.-H. Lee, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *27*, 751–760.
- [14] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 437–453.
- [15] V. M. Gun'ko, V. A. Pokrovsky, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1994**, *148*, 45–54.
- [16] V. A. Pokrovsky, R. Lebeda, V. V. Turov, B. Charnas, J. Ryczkowski, *Carbon* **1999**, *37*, 1039–1047.
- [17] V. A. Pokrovsky, *Adsorption Science & Technology* **1996**, *14*, 301.
- [18] S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, J. Fraissard, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1981–1987.

## IV.6. SUMMARY OF THE CHAPTER IV: SILICA, SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION

VN2 silica was modified for the purpose of controlling the hydrophilic character of the silica as well as the coupling of the filler to polymer matrix via the use of tri-alkoxysilanes. This choice boosts the grafting process but allowed the competition between hydrolysis-esterification reactions (Eq 1 figure 2) and alcoxolation-alcoholysis (Eq 2 figure 2).

**IV.1. Silanization reactions:** Four modification agents were used: PTEO, PTMO, VTEO and VTMO, two non-reactive (n-propylsilane, P) and two reactive (vinylsilane, V) silanes. Two are tri-ethoxy (E) and the others are tri-methoxy (M) based silanes, figure 1. Silanization was performed at 120 °C in xylene at different concentrations of each silane. A "bi-silanized" sample was prepared by successive reaction with vinyl followed by propyle silanes, table 1. Obtained powders were filtered, extracted in dichloromethane and dried.

**IV.2. Characterization:** Modified silicas were characterized by FTIR spectroscopy, TGA, elemental analysis, EA, of carbon,  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR and TPD-MS. Three identification goals are sought: grafting efficiency, grafting ratio and grafts fine structure.

- **Grafting efficiency:** FTIR-DRIFT observations allow to recognize chemical silanes-silica bonds (figures 3–7). So do,  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR, MAS-DEC measurements identified,  $\text{Q}^4$  atoms, quaternary  $\text{—O—Si}$  bonded silicon atoms (silica bulk) as well as  $\text{Q}^3$ , the tertiary ones (surface silicon bonded to one  $\text{—OH}$ ), figure 14. While  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR, in CP-MAS mode, identified in addition  $\text{Q}^2$  (surface silicon bonded to two  $\text{—OH}$ ) and  $\text{T}^1$ ,  $\text{T}^2$  and  $\text{T}^3$  silicons associated with grafted silanes and linked to one, two or three  $\text{—O—Si}$ , figures 15–17). Thus, successful grafting is proved without a firm quantifying of esterification/alcoxolation competition reactions.
- **Grafting ratio:** EA, TGA (figure 13) and TPD (figure 34) measurements provided accurate values of the global organic weight loss or carbon contents which are in good agreement.
- **Grafts structure:** In order to figure a precise structure of the grafts we need to determine three independent variables: the density of remaining alkoxy groups, the density of the grafts (pendent groups, vinyl or propyl) and the density of consumed surface hydroxyls. TPD-MS turned out to be a very useful technique to achieve this goal.

First we identified all the thermal degradation gases (thirteen) of the modified silica with vinyl and propyl based silanes,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ , figure 30. Several primary remarks may be addressed:

- $H_2O$  amount, the most overwhelming present gas, decreases with modification, figure 31.
- Amounts of gases which are independent of the modifications are present on thermograms of un-modified silica (figure 36),
- Seven gas are directly dependent of the reactant silanes ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  and alcohol ( $C_2H_5OH$  or  $CH_3OH$ ) (figure 35,  $CH_4$  desorption, PTEO in blue and VTEO in red).
- The overall carbon content is proportional to the C content estimated by EA (figure 34).

We have concluded that the last seven gases come out from the thermal degradation of pendent groups (vinyl or propyl) and the residual alkoxy groups (ethoxy or methoxy) (figure 38), therefore the determination of the three variables becomes accessible:

- **density of remaining alkoxy groups:** Ethanol and methanol were found to be exclusively released by ethoxy and methoxy groups respectively (figure 41). Results obtained after extensive hydrolyzation of the remaining alkoxy groups confirms this finding, figure 43.
- **density of grafts (pendant) groups:**  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  and  $C_3H_6$  are generated from both vinyl and propyl silanes, however each type has its own and specific fingerprint distribution of gas fractions and thus, can be identified figure 61.
- **density of consumed hydroxyl groups:** Surface hydroxyl groups was determined by TPD-MS (figure 32), but also by TGA (figure 11, weight loss in the 820-1050 °C range, associated to the hydroxyl groups) and NMR (figure 21). The reactant fraction was deduced by comparison of the hydroxyl density of the silanized samples with the raw silica.

Having these elements in hand, we can build a precise figure of the grafts structure at each instant of the grafting reaction. figure 64 present the residual alkoxy groups (squares) and the consumed silanols (circles), per  $nm^2$ , in function of the pendant groups' density (vinyl on the left, propyl on the right), for ethoxysilanes (empty dots) and methoxysilanes (filled dots). We notice that compared to one pendant group (1/1 dashed line):

- Remaining alkoxy groups are minored and reacted hydroxyl groups are majored compared to the pendant groups, for all grafting ratio, which reflects:



- More than one hydroxyl consumed per each graft. Silane-silica is a multi-links type of bounding.
- Less than one ethoxy remains per each graft. Alkoxy groups are self-reacting from the beginning of the modification reaction.
- Silanes occupy the silica surface through a cluster-type process.
- At low covering ratio, vinyl, more than propyl based-silane, promotes reaction with silanols groups. This difference is reduced with increasing covering ratio.
- Ethoxysilanes appear to enhance alkoxy self-reaction more than methoxysilanes.

The bi-silanized silica, as mentioned before, is modified by VTEO (4 phf) followed by PTEO (13 phf). First we have verified the effectiveness of the dual silanization:

- TGA, figure 66, and the FTIR, figure 65, show intermediate results gathering both VTEO and PTEO specific characters of each technique.
- $^{29}\text{Si}$  NMR spectra gives five silicon atoms of silanes T's peaks that we may rely to the  $\text{T}^1$ ,  $\text{T}^2$  and  $\text{T}^3$  from VTEO and those from PTEO modified silica with (figure 67), according to the chemical shifts, the superposition of VTEO's  $\text{T}^1$  and PTEO's  $\text{T}^3$ .
- The carbon amount (1.1 %), as determined by TGA, elemental analysis and TPD-MS, is higher than for the VTEO-4 phf sample (0.7 %) and in the order of the PTEO-13 phf sample.
- $^{29}\text{Si}$  NMR and TPD-MS give higher values of silanols' consumption for the bi-silanized sample, compared to the VTEO (4 phf) and the PTEO (13 phf) samples.

None of mentioned techniques was able to share-out clearly the VTEO/PTEO exact grafted amount. Therefore, we assumed the VTEO based grafts (structure and ratio) in the bi-silanized silica is unaffected by the introduction of PTEO, figure 68-72. Bi-silanized sample appears to be in an intermediate position between VTEO-4 and PTEO-13.

However, for some results such as  $^{29}\text{Si}$  NMR, where  $\text{T}^2$  may indicate that VTEO density may be reduced by the addition of PTEO on an already VTEO modified silica (figure 67). In the same way, TPD-MS gases fingerprint distribution, figures 70 and 71, is too close to the VTEO modified silica and not intermediate between VTEO and PTEO. These may have rational explanation but should be mentioned.



# **CHAPITRE V – EFFET DE LA SILANISATION DE LA SILICE SUR LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES**

---

Dans ce chapitre nous tenterons de relier les connaissances énergétiques, structurales et comportementales des éléments étudiés dans nos travaux jusqu'ici, aux propriétés macroscopiques des vulcanisats formulés à partir de ces éléments. Rappelons que ces éléments sont la silice VN2 brute et VN2 modifiée par un silane réactif, VTEO, ou neutre, PTEO; le polymère étant le HNBR 5, commercialement dénommé Therban™ 3407. Pour les propriétés macroscopiques nous focalisons notre attention sur les propriétés mécaniques dynamiques, DMTA, à différentes températures et fréquences de sollicitations.

En effet, comme il a été mentionné dans le chapitre I, la finalité du traitement silane de la silice a toujours été de contrôler non seulement la résistance globale des matériaux, mais surtout le niveau de dissipation d'énergie en fonction de la température et de la fréquence. Il est admis qu'un tel traitement augmente la dissipation d'énergie à "basse température" pour des polymères hydrocarbonés du type SBR, et la diminue à "haute température". Fondamentalement cependant, le mécanisme moléculaire et les forces motrices derrière ces processus sont encore mal cernés. Sans vouloir prétendre élucider cette question difficile, nous tenterons de nous y rapprocher.

Pour ce faire, nous présentons tout d'abord l'effet de la modification, mise au point et caractérisée en chapitre IV, sur la chaleur d'adsorption du HNBR, comme détectée par FMC et présentée en chapitre III. Ensuite, nous exposons les résultats des mesures DMTA des vulcanisats formulés à partir des silices modifiées ou non, avant de tenter de cerner la relation de cause-à-effet qui pourrait exister entre les force d'adsorption et les comportements macroscopiques.

## **V.1. ETUDE CALORIMETRIQUE, FMC, SUR LES SILICES MODIFIEES**

Pour cette partie, les charges que nous avons sélectionnées sont les échantillons de silice VN2 avant et après modification par le VTEO, le PTEO, et par le mélange de ces deux silanes. Nous rappelons que ces échantillons ont été entièrement caractérisés dans le chapitre IV. Pour les polymères, nous nous sommes limités à la série des HNBR 1 à 5.

En ce qui concerne la microcalorimétrie, la procédure observée est identique à celle mise en place dans la section 2 du chapitre III pour les noirs de carbone et les silices non-modifiées. En résumé, les mesures se font à température ambiante (25 °C, température contrôlée) en utilisant le méthyléthylcétone MEC en tant que solvant vecteur, avec un débit continu de 0,055 ml.min<sup>-1</sup>. Les échantillons de silices sont préparés par un pastillage de la poudre, suivi d'un broyage et d'un tamisage entre 200 et 400 µm. Les échantillons ont été préservés au maximum de l'humidité par un stockage sous dessiccateur dès la finalisation du processus de greffage et également après les étapes de compactage, broyage et tamisage. Les échantillons ne sont ainsi soumis à aucun étuvage, afin d'éviter toute modification du greffage caractérisé dans le chapitre IV.

Au niveau des signaux calorimétriques et des résultats du détecteur réfractométrique, il est important de noter que les échantillons de silice modifiée par greffage organique (VTEO ou PTEO) n'affectent en rien l'aspect général des différents résultats, du moins de manière qualitative. On observe ainsi, de manière analogue à la figure 19 du chapitre III, un pic calorimétrique d'adsorption suivi d'un pic de désorption. Tout comme pour les silices VN3 et VN2 non-modifiées, l'aire du pic endothermique est au minimum égale à 75-80 % de celle du pic exothermique, ce qui traduit une assez bonne réversibilité. Les résultats du réfractomètre indiquent un taux quantitatif d'adsorption de l'ordre de 10-15 %, similaire aux échantillons non greffés. Enfin, les chaleurs d'adsorption cumulées évoluent également de manière linéaire avec la quantité cumulée de polymère injecté, selon l'équation définie dans le chapitre III ( $H_{Acc} = H_0 \cdot (m_{Acc}) + A$ ).

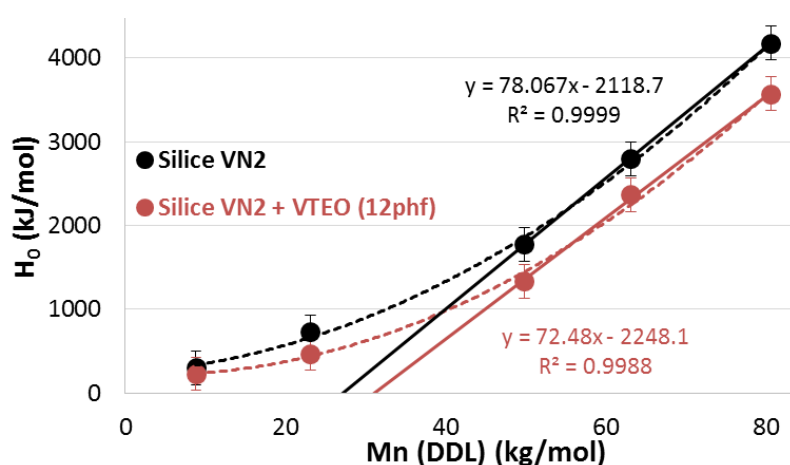
La différence principale qui est observée entre les divers échantillons silanisés se situe au niveau de la valeur de  $H_0$ . C'est donc à cette valeur que nous allons nous intéresser pour observer l'effet du greffage.

Dans le cadre de la microcalorimétrie et des silices silanisées, trois effets particuliers ont été examinés par rapport à la valeur de  $H_0$  :

- Effets de la masse molaire
- Effets de la nature du silane et du taux du greffage
- Effets du greffage mixte VTEO/PTEO

### V.1.1. Effet de la masse molaire du HNBR

La figure 1 présente l'évolution de  $H_0$  en fonction de la masse moléculaire du HNBR (HNBR 1 à 5) pour la silice VN2 et la silice VN2 modifiée par 12 phf de VTEO. Les deux échantillons sont caractérisés par une relation polynomiale que nous avons présentée dans le chapitre III comme étant départagée en deux domaines. Dans le premier domaine à masse faible ( $M_n < 30$  kg/mol), l'énergie d'adsorption n'est pas très influencée par l'évolution de la masse molaire. Dans le deuxième domaine ( $M_n > 30$  kg/mol),  $H_0$  augmente sensiblement avec  $M_n$  selon une relation linéaire. Précédemment, nous avons décrit le premier domaine par une conformation de type sphère des chaînes de HNBR et le deuxième par une conformation plutôt plane. Ce comportement similaire des deux échantillons est assez rassurant et confirme la validité de notre approche.



**Figure 1 : FMC : Evolution de la chaleur d'adsorption  $H_0$  en fonction de la masse molaire du HNBR, avant et après greffage de VTEO (12 phf) sur la silice VN2.**

Ici, les points de l'échantillon silanisé peuvent quasiment être obtenus par une translation verticale des points de la silice non traitée. Ainsi, la partie linéaire est quasiment de même pente ce qui signifierait que la différence d'énergie entre les deux types d'échantillons est liée à la force d'interaction globale par chaîne et non à la conformation de la chaîne. La masse critique à partir de laquelle  $H_0$  devient dépendant de  $M_n$  est déplacée vers les plus grandes masses mais l'augmentation de  $H_0$  par unité de masse molaire, ou segment de chaîne, demeure équivalente à sa valeur observée sur la silice non modifiée.

Le fait que la chaleur d'adsorption soit inférieure au niveau de la molécule après greffage est donc exclusivement lié à ses possibilités d'ancrage sur la surface qui dépendent de la nature du greffage ainsi qu'à son taux, comme nous allons le voir par la suite.

### V.1.2. Effets de la nature et du taux de greffage

La figure 2 présente les valeurs de la chaleur d'adsorption  $H_0$  pour les différents échantillons de silice avant et après modification aux diverses concentrations par le VTEO et le PTEO.

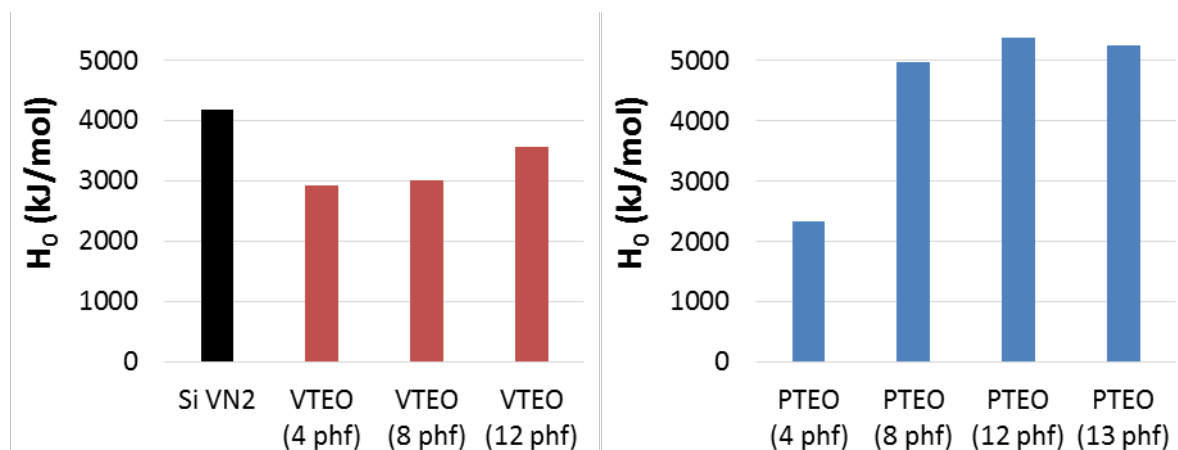


Figure 2 : FMC : Chaleurs d'adsorption  $H_0$  de la silice VN2 avant (noir) et après modification par le VTEO (rouge) et par le PTEO (bleu).

La relation entre la chaleur d'adsorption et la concentration des silanes dans le milieu réactionnel apparaît assez complexe. La chaleur semble être dépendante autant de la nature du silane que de la concentration. Néanmoins, il serait bien de relier  $H_0$  non pas à cette concentration initiale, mais au nombre de greffons effectivement accrochés à la surface, tel que déterminé par l'analyse via la TPD-MS. Pour faciliter la comparaison, les résultats sont présentés (figure 3) en pourcentage par rapport à la valeur de  $H_0$  de la silice non modifiée.

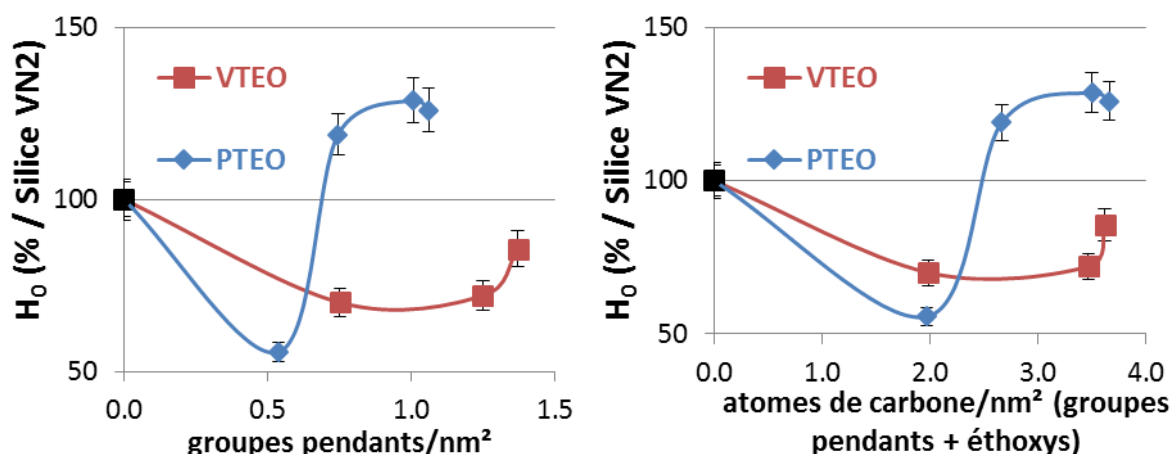


Figure 3 : FMC : Chaleurs d'adsorption molaires  $H_0$  (exprimées en pourcentage par rapport à la chaleur  $H_0$  de la silice VN2 non modifiée) en fonction de la densité surfacique (i) en greffons pendants, à gauche, (ii), et en nombre de carbone totale (groupes pendants et éthoxyles résiduels), à droite.

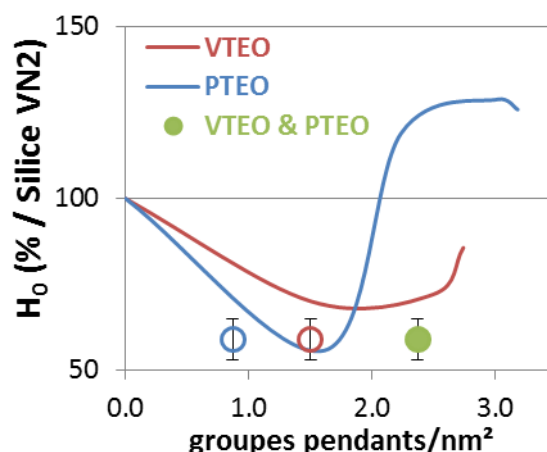
D'après cette figure, il apparaît que pour les deux types de silanes la chaleur  $H_0$  diminue avec le greffage avant de commencer à remonter à plus haut taux de greffage. Pour la silice greffée PTEO, l'énergie  $H_0$  devient ainsi supérieure à celle de la silice non modifiée pour les teneurs les plus élevées en silane. Un tel comportement évoque la contribution de deux effets concurrents. En considérant le fait, assez probable, que les groupements ACN polaires du HNBR soient en grande partie responsable des interactions avec la surface hydroxylée de la silice, également polaire, la diminution de la chaleur d'adsorption observée à faible taux de greffage pourrait être associée à l'hydrophobisation de la surface qui prend place avec le greffage des silanes organiques. À partir d'un certain seuil, les interactions entre les groupements ACN et la surface encore hydroxylée deviennent "neutralisées". Au-delà de ce seuil, l'apport supplémentaire de silane (vinylique ou propylique) induit de plus en plus de compatibilité, la surface devenant hydrophobe interagit plus facilement avec la partie hydrocarbonée de l'élastomère.

La chaleur d'adsorption sur la surface modifiée PTEO atteint relativement "tôt" un palier à haut niveau enthalpique, ce qui est à rapprocher d'une saturation de la surface. Avec le VTEO, les prémices de la même tendance sont observées, mais à des taux de greffage qui seraient plus élevés.

Cette différence est en partie apparente, en fait, lorsque le taux de greffage des groupes pendants est exprimé par le nombre d'atomes de carbone (2 et 3 respectivement pour le vinyle et le propyle + les deux atomes de carbone de l'éthoxyle résiduel) (voir figure de droite), le minimum de chaleur d'adsorption (point de neutralisation de l'effet de l'ACN) du vinyle se rapproche de celui du propyle. Ceci démontre que les deux comportements sont fondamentalement de même nature. L'effet de l'ajout de silane vinylique au-delà du minimum sur la chaleur d'adsorption est moins important qu'avec le greffon propylique, ce qui peut être vraisemblablement relié à la différence de l'encombrement stérique entre les deux types de molécules. Le greffage par le produit vinylé est loin d'avoir atteint la saturation dans nos conditions expérimentales.

### V.1.3. Effets de greffage mixte VTEO/PTEO

La modification de surface par des groupements vinyles est destinée à créer, in fine, une liaison chimique entre la surface de la charge et le polymère dans un matériau composite. Le restant de la surface, non-traitée, devrait demeurer vierge et conserver les caractères de la silice "initiale". Nous avons jugé intéressant de voir l'effet d'une modification partielle de la surface avec un silane réactif (vinylsilane) avant de saturer la surface avec des groupements neutres (propylsilane). Il s'agit donc de l'échantillon doublement silanisé que l'on a présenté dans le chapitre IV (section ...).



**Figure 4 : FMC : Chaleurs d'adsorption molaires  $H_0$  (exprimées en pourcentage par rapport à la chaleur  $H_0$  de la silice VN2 non modifiée) pour les échantillons de silice traitée par le VTEO et le PTEO et l'échantillon mixte VTEO/PTEO, en fonction de la densité surfacique d'atome de carbone issu des greffons pendants**

La chaleur d'adsorption sur la silice ainsi modifiée s'est avérée être du même ordre que le minimum observé avec les deux silanes séparément (figure 4).

Il est vrai que cette valeur est associée pour le silane vinylique seul à 0,75 greffons/ $\text{nm}^2$  (cercle rouge) et pour le silane propylique à 0,29 greffons/ $\text{nm}^2$  (cercle bleu), et pour les deux greffages à ces faibles taux la chaleur d'adsorption devrait être proche du minimum. Aussi, la somme des deux densités est 1,04 greffons/ $\text{nm}^2$  tomberait dans la zone de densité des hautes chaleurs d'adsorptions pour le silane à base de propyle. La chaleur d'adsorption est donc à associer à la nature des greffons plutôt qu'au niveau de greffage.

## V.2. ÉTUDE DES COMPORTEMENTS MECANIKES DYNAMIQUES, DMTA

Dans ce paragraphe, nous allons observer le comportement macroscopique des vulcanisats de HNBR 5 chargés par la silice VN2 après les divers traitements de silanisation. Les échantillons de silice concernés sont la silice VN2 non modifiée, la même silice modifiée par 12 phf de VTEO, la silice traitée par 13 phf de PTEO, la silice avec un greffage mixte de VTEO (4 phf) et de PTEO (13 phf). Un échantillon non chargé sera également étudié pour la comparaison. On rappelle ici que le silane actif VTEO doit permettre la liaison chimique entre la silice et le HNBR, une fois le matériau composite réticulé. Cet effet de liaison chimique, qui doit avoir une importance dans le comportement macroscopique du matériau composite, est par contre totalement absent dans le cadre de la microcalorimétrie, qui se fait en milieu solvant et à température ambiante. Le PTEO ne possède que le rôle d'agent de recouvrement, c'est-à-dire qu'il rend la silice hydrophobe et inactive (aucune réaction chimique n'est possible avec le polymère).



### V.2.1. Vulcanisation

Les mélanges ont été préparés au sein du laboratoire de Lanxess, à Leverkusen (Allemagne) dans un mélangeur à rouleaux (25°C, un rouleau à 20 rpm et l'autre à 25 rpm) avec un taux unique de charge, soit 50 phr. Le polymère coupé en dés est intégré dans le mélangeur en premier. La silice est ensuite ajoutée en plusieurs passages. Une fois l'intégralité de la silice intégrée au HNBR, on incorpore l'agent réticulant (di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene). La quantité de peroxyde est fixée à 5 phr. Une fois les deux produits incorporés dans le polymère, le mélange subit plusieurs passages dans le mélangeur à rouleaux. Lors des différents passages, l'élastomère chargé est plié plusieurs fois, afin d'améliorer l'homogénéité du mélange.

L'étape suivante consiste à presser les mélanges dans des moules (100 x 100 x 0,5 mm) sous presse à haute pression (500 kN) à 180 °C, pendant 20 minutes. Durant cette étape, les échantillons vont pouvoir réticuler. La pression est ici suffisamment importante pour qu'aucune bulle ne soit présente dans le matériau final. À la fin de cette étape, une trempe est effectuée (refroidissement par circuit d'eau), puis les échantillons sont sortis à température ambiante sous forme de plaques bien homogènes en épaisseur.

### V.2.2. Mesures dynamiques

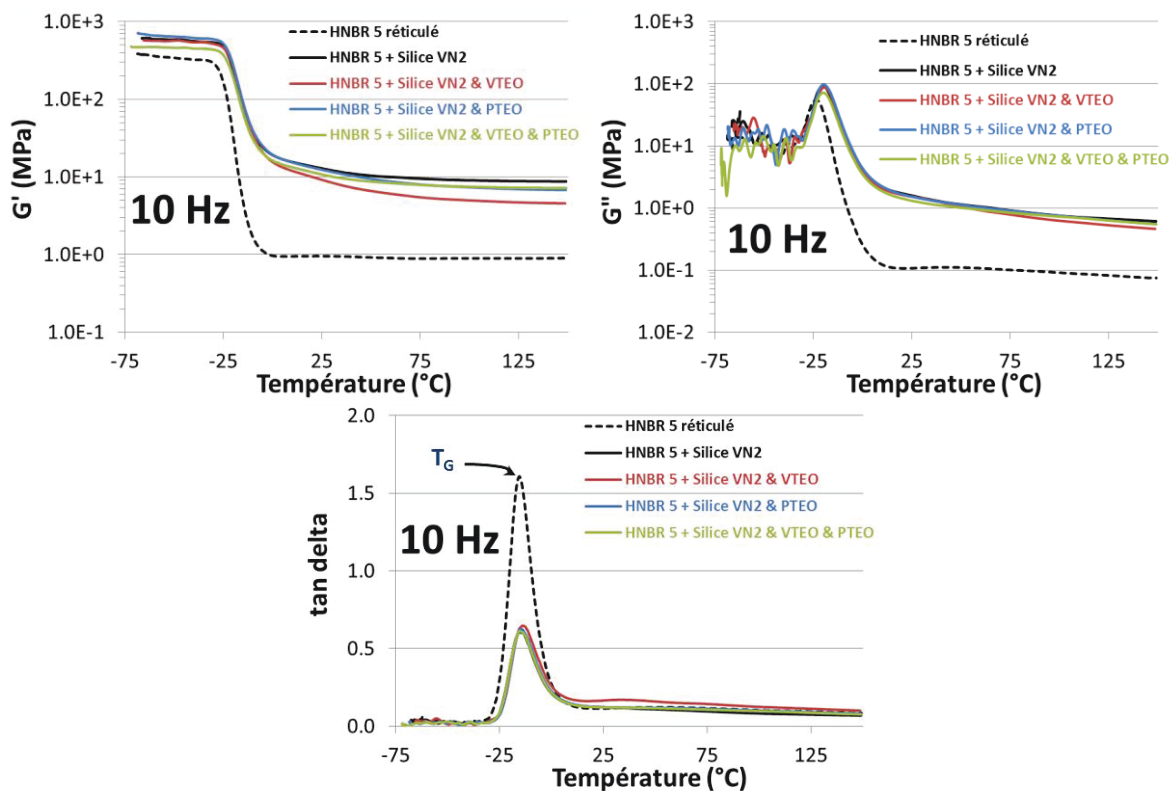
Une fois les échantillons préparés, ceux-ci ont été analysés à l'aide de l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA). L'appareil utilisé est un DMA/SDTA861<sup>e</sup> de Mettler Toledo. Les échantillons finaux à analyser sont des disques d'environ 0,6 mm d'épaisseur et de diamètre fixé à 6mm (emporte-pièce). L'épaisseur est mesurée avant l'analyse pour chaque échantillon au centième de mm près. Deux disques identiques sont serrés symétriquement entre deux parties fixes et une partie mobile centrale. Ce dispositif permet l'analyse des échantillons très visqueux de même que les échantillons très durs. De plus, les mâchoires de cisaillement garantissent une température homogène. La contrainte imposée est un cisaillement dont la force est fixée 0,5 N, à trois fréquences différentes (1, 10 et 100 Hz) avec une rampe en température de -80 °C à 150 °C, avec une vitesse de chauffe de 1 °C par minute. Les trois fréquences sont analysées en alternance tout au long d'une unique montée en température. Le déplacement de la mâchoire centrale se situe dans la gamme allant de  $10^{-2}$  et 1  $\mu$ m sous force constante fixée à 0,5 N. À la fin du balayage en température, les courbes  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta f(T)$  sont obtenues pour chaque fréquence.

Les mélanges sont analysés à l'état vulcanisé ou à l'état cru.

## V.2.3. Résultats et analyses

### V.2.3.1. Vue d'ensemble

Nous présentons dans la figure 5 l'exemple de l'évolution du module de conservation  $G'$ , du module de perte  $G''$ , et du facteur de perte  $\tan \delta$ , pour les différents vulcanisats, à une fréquence de 10 Hz, dans la gamme de température allant de -75 à 150 °C. Il s'avère (voir annexe 8.1.) que le comportement des différents échantillons reste similaire pour les deux autres fréquences (1 et 100 Hz).



**Figure 5 : DMTA : Résultats pour les différents mélanges HNBR 5 – Silice VN2. La silice a été préalablement traitée avec le VTEO (12phf), avec le PTEO (13 phf) et avec les deux silanes VTEO (4 phf) et PTEO (13 phf). Les pointillés correspondent à l'échantillon de HNBR 5 sans charge.**

L'analyse de ces figures montre que le module élastique  $G'$  est augmenté sur toute la gamme de température après ajout de charge (modifiée ou non), ce qui traduit l'effet de renforcement. Si dans le plateau vitreux cette augmentation est modérée, d'un facteur 2,  $G'$  passant à titre d'exemple de 350 MPa pour le HNBR non chargé à environ 600 MPa pour la matrice chargée de silice non greffée, elle est relativement beaucoup plus importante dans le plateau caoutchoutique,  $G'$  s'élevant d'environ une décade entre ces deux mêmes échantillons avec une valeur d'environ 0,9 MPa pour le premier et 8,7 MPa pour le second. Dans le domaine de température de la relaxation principale  $\alpha$ , autrement dit la transition vitreuse, la chute de module associée à cette relaxation est centrée globalement sur la même température avec et sans charge et quelle que soit la modification de surface de cette dernière.

La valeur de  $G''$  augmente également après l'ajout de charge dans la matrice, mais seulement à partir de la relaxation  $\alpha$ ,  $G''$  étant indépendant de l'ajout de charge dans le domaine vitreux. Dans le plateau caoutchoutique, le gap entre la matrice non chargée et la matrice chargée est aussi d'environ une décade.

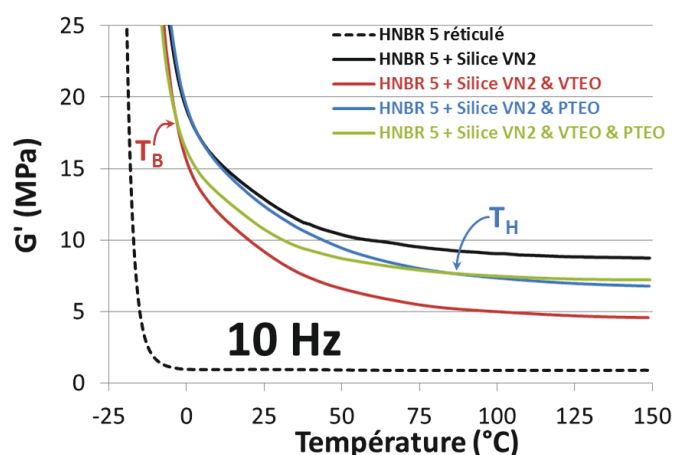
L'observation du facteur de perte  $\tan \delta$ , que l'on associe à la dissipation d'énergie du matériau, permet de mieux visualiser la relaxation  $\alpha$ . Globalement, la température de transition vitreuse du HNBR à 10 Hz, que l'on associe à la valeur maximale de  $\tan \delta$ , est située à une température de  $-15,5^\circ\text{C}$ . Comme le montrait les courbes de  $G'$  et de  $G''$ , cette température ne semble pas être grandement affectée par la présence de charge, cette dernière n'entraînant tout au plus qu'un léger shift de la  $T_g$  ( $2^\circ\text{C}$ ) vers les hautes températures, avec un maximum de  $-13,7^\circ\text{C}$  pour le mélange HNBR 5 – Silice VN2 traitée au VTEO. Ce non-effet de la présence de charge au sein de la matrice sur la position de la température de transition vitreuse est sujet de controverse dans la littérature selon le couple polymère/charge étudié [1,2]. On rappellera ici que la DSC donne pour le HNBR 5 une  $T_g$  située à  $-27,1^\circ\text{C}$ . Cette élévation de la  $T_g$  entre la DSC et la DMTA n'est en rien surprenante étant donné que la fréquence de sollicitation est bien plus élevée dans le cas de la deuxième méthode. On a observé en effet, dans les résultats de la DMTA, une translation de l'ensemble de la relaxation  $\alpha$  vers des plus hautes températures en conséquence de l'augmentation de la fréquence. Cette translation, comme on va le montrer un peu plus loin, est estimée à environ  $5\text{-}6^\circ\text{C}$  par décade de temps. On passe ainsi d'une  $T_g$  de  $-20^\circ\text{C}$  à 1 Hz à une  $T_g$  de  $-10^\circ\text{C}$  à 100 Hz.

Si la position du pic de  $\tan \delta$  n'est pas modifiée par l'ajout de charge, l'amplitude du pic est largement diminuée d'un facteur unique pour l'ensemble des échantillons chargés. Ceci reflète essentiellement la diminution de la fraction polymère dans les mélanges, avec un taux de charge unique fixé à 50 phr. D'autres facteurs peuvent contribuer à l'expression de cet effet: les chaînes du polymère qui seraient immobilisées à la surface de la charge (polymère lié), ainsi que la portion de polymère qui est dit occlus et qui est "protégée" de la déformation externe par la charge, voient leurs contributions à la dissipation d'énergie diminuer.

Il est donc notable qu'aucune influence tangible du traitement de silanisation n'est détectable sur la position de la  $T_g$  en tant que telle, tout comme sur l'amplitude du pic du facteur de perte. Les effets des traitements de la silice devraient se faire sentir principalement au-delà de la transition vitreuse du polymère, dans l'état caoutchoutique, domaine pour lequel l'essentiel des mouvements coopératifs de la chaîne polymère est libéré. Nous allons ainsi examiner, en détail, le comportement des vulcanisats dans cet état élastomère, en fonction de la nature de la silanisation.

### V.2.3.2. Module de conservation $G'$

Le comportement typique du module de conservation  $G'$  observé pour les différents traitements de silanisation à 10 Hz est présenté dans la figure 6.



**Figure 6 : DMTA : Module de conservation  $G'$  dans le domaine caoutchoutique (-25 à 150°C) des vulcanisats de HNBR5 – Silice VN2 sans et avec silanisation à une fréquence de sollicitation de 10 Hz. Les pointillés correspondent à l'échantillon de HNBR 5 non chargé.**

Plusieurs remarques peuvent être émises d'après cette figure :

Comme il a déjà été observé précédemment, l'addition de la charge se traduit par une augmentation du module de conservation sur toute la plage de température de l'état élastomère. Cette augmentation est d'un ordre de grandeur pour la silice non traitée.

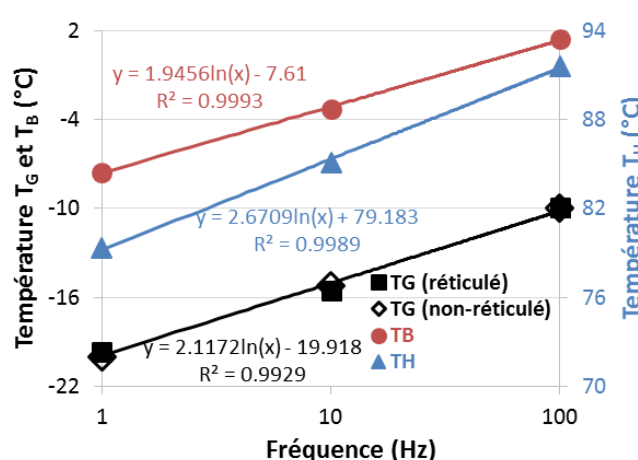
Quel que soit le silane mis en jeu, réactif ou non, l'effet de la modification organique de surface de la silice se traduit par une réduction de  $G'$  par rapport à la charge non-modifiée, dans le plateau caoutchoutique. Ramier [3] qui a étudié l'influence d'un agent de couplage (TESPD ; bis (triéthoxysilylpropyl-)disulfane) et d'un agent de recouvrement (triéthoxysilane avec une chaîne alkyle de longueur variable) sur la viscoélasticité linéaire de composites SBR/silice observe le même comportement dans son système. Il montre que l'augmentation de la concentration en silane dans le système (ajout du silane directement pendant la mise en œuvre du composite), accroît la baisse de  $G'$  dans le plateau caoutchoutique jusqu'à un certain seuil. Au-delà de ce seuil,  $G'$  est augmenté. Dans notre cas, l'importance de cette réduction dépend de la nature du silane. En effet, le traitement par le silane réactif VTEO induit une baisse plus conséquente que le traitement par le silane non-réactif, PTEO.

La courbe de  $G'$  correspondant au vulcanisat à base de VTEO présente la particularité d'être quasiment superposable à celui du vulcanisat à base de silice non-modifiée. La translation verticale correspondante entre les deux courbes est ainsi d'environ 5 MPa sur tout le domaine caoutchoutique. Cet effet n'est observable pour les vulcanisats à base de PTEO qu'à haute température, sur le strict plateau caoutchoutique.

Ce qui nous a paru particulièrement intéressant est le fait que la courbe correspondant au vulcanisat chargé par la silice ayant subi un greffage mixte (réactif et non-réactif) se comporte à basse température comme l'échantillon dont la silice est traitée VTEO et à haute température comme celle traitée PTEO. Le comportement du vulcanisat qui a bénéficié d'un greffage mixte se détache, donc à basse température ( $T_B$ ), du premier pour rejoindre, à haute température ( $T_H$ ), le second.

Ces résultats suggèrent que le traitement PTEO, inactif, de la silice a comme effet d'affecter la relaxation à haute température, essentiellement. Cet effet pourrait résulter d'un processus affectant les interactions avec le polymère mais qui ne serait plus opérant à basse température lorsque la mobilité des segments de la chaîne est bien entamée. Le traitement réactif, VTEO, semble, quant à lui, figer l'influence de ces groupements entre la charge et le polymère sur les propriétés viscoélastique à l'ensemble du spectre de température. Les comportements de l'échantillon bi-silanisé sont gouvernés par les bandes chimiques VTEO à basses températures et par les interactions physiques créées par PTEO à hautes températures.

Il peut être intéressant d'observer l'évolution de ces deux températures,  $T_B$  et  $T_H$ , en fonction de la fréquence,  $\log \omega$ , de sollicitation des vulcanisats, ce qui est présenté dans la figure 7, ensemble avec l'évolution de la  $T_g$  évoquée précédemment.



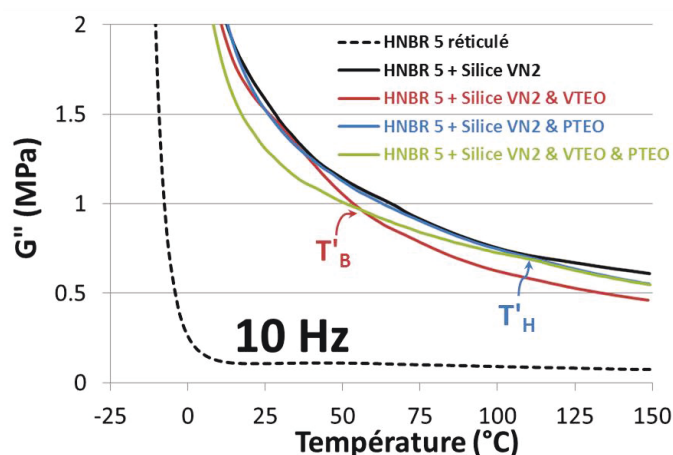
**Figure 7 : DMTA : Evolution des températures  $T_g$ ,  $T_B$  et  $T_H$  en fonction de la fréquence du cisaillement. Les  $T_g$  sont présentées pour les échantillons avant et après réticulation.**

Il apparaît de la figure 7 que si la dépendance de  $T_B$  à la fréquence suit celle de la  $T_g$ ,  $T_H$  diffère, mais plutôt légèrement, avec une dépendance plus élevée à la fréquence. Ces températures seraient donc d'une même origine viscoélastique et gouvernée par les mêmes processus de libération de mobilité des segments associés avec la transition vitreuse.

Par ailleurs, on peut souligner sur la même figure que la température de la transition vitreuse n'est en rien affectée par la réticulation, ce qui est un comportement attendu.

### V.2.3.3. Module de perte $G''$

Un processus typique de dissipation d'énergie  $G''$  pour les différents échantillons est présenté dans la figure 8, dans le cas de la fréquence imposée à 10 Hz. Ce comportement reste valable pour les deux autres fréquences étudiées (voir annexe 8.1.).



**Figure 8 : DMTA : Module de perte  $G''$  dans le domaine caoutchoutique (-25 à 150°C) des vulcanisats de HNBR5 – Silice VN2 sans et avec silanisation, à une fréquence de sollicitation de 10 Hz. Les pointillés correspondent à l'échantillon de HNBR 5 non chargé.**

L'interprétation des résultats de  $G''$  semble plus délicate que pour  $G'$ , en grande partie du fait des valeurs naturellement très faibles de  $G''$  pour ce polymère en particulier. Nous pouvons néanmoins avancer plusieurs remarques :

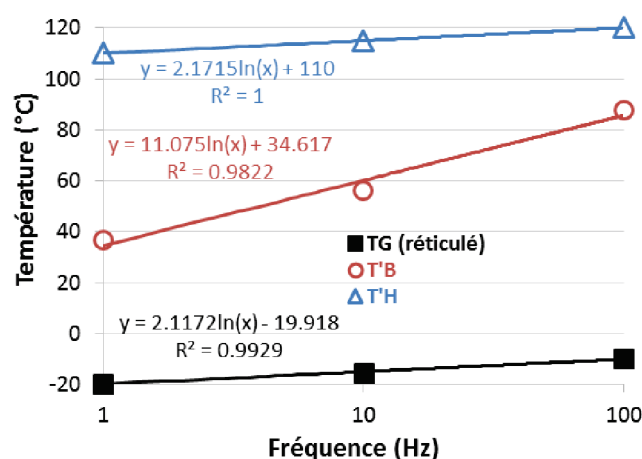
Tout comme pour  $G'$ , l'addition de la charge se traduit par une augmentation du module de perte  $G''$  sur toute la plage de température de l'état élastomère. Cet état de fait est également valable dans le domaine de la transition vitreuse mais pas dans le domaine vitreux où  $G''$  n'est pas affecté. (voir figure 5). Dans le plateau caoutchoutique, cette augmentation, qui dépend de la température, est à 100 °C d'un ordre de grandeur.

De la même manière que pour  $G'$  dans le cas des vulcanisats chargés,  $G''$  diminue généralement dans le plateau caoutchoutique après greffage organique de la silice, ce qu'observe également Ramier dans le cas du SBR [3]. Néanmoins des différences apparaissent selon la nature du greffage. L'échantillon à base de VTEO suit la même évolution que l'échantillon de la silice non-modifiée jusqu'à une température, qui est dans le cas présent, de l'ordre de 40 °C. Au-delà de cette température,  $G''$  est diminué assez sensiblement. L'échantillon à base de PTEO suit également le comportement de la silice non-modifiée, mais jusqu'à une température plus élevée (de l'ordre de 100 °C) où  $G''$  finit par s'éloigner vers des valeurs plus basses. Globalement, la valeur de  $G''$  est toujours plus faible pour la silice modifiée par le silane réactif.

Le vulcanisat chargé par une silice greffée par un traitement mixte (réactif et non-réactif) permet comme dans le cas de  $G'$  de définir une température  $T'_B$  et une

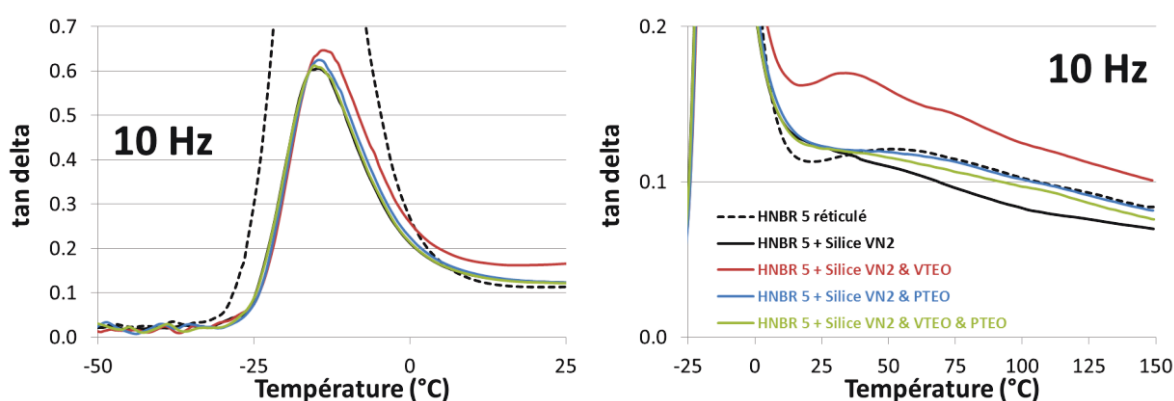
température  $T_H$ , celles-ci correspondant respectivement à l'intersection avec la courbe de l'échantillon à base de VTEO et au rapprochement de la courbe de l'échantillon à base de PTEO. Au final, le vulcanisat de l'échantillon mixte présente une valeur de  $G''$  nettement plus faible que les autres échantillons à basse température (depuis la fin de la relaxation  $\alpha$  jusqu'à  $T_B$ ) et une valeur plutôt similaire à celle de l'échantillon traité au PTEO à haute température (plateau caoutchoutique, à partir  $T_H$ ).

La figure 9 présente l'évolution des températures  $T_B$  et  $T_H$  en fonction de la fréquence de sollicitation de l'échantillon, en comparaison de la  $T_g$ . On peut noter d'après cette figure que la dépendance de  $T_H$  à la fréquence suit le comportement viscoélastique du polymère symbolisé par la dépendance de la  $T_g$ . Par contre, et contrairement à  $T_B$  ( $G'$ ), la dépendance  $T_B$  à la fréquence est largement plus élevée que celle de la  $T_g$ . C'est un processus qui a une dynamique qui lui est propre, avec une énergie d'activation plus forte, vraisemblablement associée avec les interactions avec la surface.



**Figure 9 : DMTA : Evolution des températures  $T_g$ ,  $T'_B$  et  $T'_H$  en fonction de la fréquence du cisaillement.**

#### V.2.3.4. Facteur de perte $\tan \delta$



**Figure 10 : DMTA : Facteur de perte  $\tan \delta$  au niveau de la relaxation  $\alpha$  (-50 à 25 °C, à gauche) et dans le domaine caoutchoutique (-25 à 150°C, à droite) des vulcanisats de HNBR5 – Silice VN2 sans et avec silanisation, à une fréquence de sollicitation de 10 Hz. Les pointillés correspondent à l'échantillon de HNBR 5 non chargé.**

L'évolution du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température est présentée dans la figure 10. Elle n'a qu'un intérêt modéré, puisqu'elle ne peut être que le résultat du rapport  $G''/G'$  que nous venons d'examiner.

Au niveau de la relaxation  $\alpha$ , un zoom sur le pic de  $\tan \delta$  permet de mieux observer l'influence du traitement de surface de la silice. Dans le plateau caoutchoutique, au-delà de 30-50 °C, l'ajout de silice non-traitée a fait diminuer  $\tan \delta$  par rapport à la matrice seule. Cet effet est très faible à 1Hz mais est accentué lorsque la fréquence de sollicitation augmente (voir annexe 8.1.). Globalement, le traitement de la surface de la silice augmente  $\tan \delta$  dans la même gamme de température, mais des différences existent selon la nature du greffage. Le greffage qui conduit au changement le plus extrême sur  $\tan \delta$  est le greffage de fonctions réactives VTEO seules. Ceci est, bien entendu, la conséquence directe de la diminution relativement importante de  $G'$  suite au traitement VTEO, figure 6. Le facteur de perte est particulièrement augmenté pour ce cas, avec apparition d'une légère bosse vers 25-50 °C. Cet effet est observable pour les trois fréquences étudiées (voir annexe 8.1.). Ramier [3], Arrighi [4], Tsagaropoulos et Eisenberg [5] observent également l'apparition d'un deuxième pic à plus haute température pour leurs systèmes. Celui-ci se présente comme un épaulement pour Arrighi, ou comme un pic d'une amplitude similaire à la transition vitreuse pour Tsagaropoulos et Eisenberg. Ramier observe que ce massif devient de plus en plus intense avec l'augmentation de la concentration en silane (réactif ou non) ou de la taille de la chaîne alkyle. Ramier attribue le deuxième pic de  $\tan \delta$  à l'utilisation d'agent de couplage, la création de sites d'ancrage permanents avec la matrice, limiterait les effets du polymère lié.

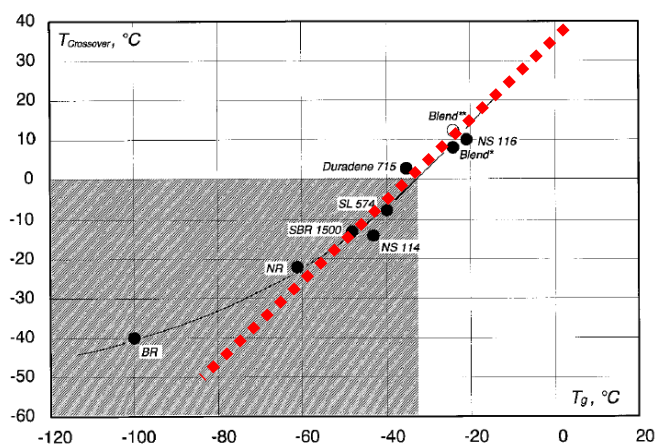
Les autres modifications (greffage de PTEO seul à 13 phf, greffage mixte de VTEO à 4 phf et de PTEO à 13 phf) n'ont qu'une influence modérée sur ce comportement. Le greffage de PTEO accroît également la dissipation d'énergie dans le plateau caoutchoutique, mais plutôt faiblement. À température plus élevée, au-delà de 125 °C, cet accroissement devient assez négligeable, surtout à basse fréquence (annexe 8.1.). Pour l'échantillon à base de silice modifiée par un greffage mixte de silane réactif et non-réactif, bien que le comportement de  $G'$  et de  $G''$  diffère particulièrement des échantillons avec greffage unique de VTEO ou de PTEO, la courbe de  $\tan \delta$  en fonction de la température est quasiment superposable à celle de l'échantillon modifié par le PTEO uniquement. Ceci signifie que l'influence du traitement sur  $G''$  est proportionnelle à son influence sur  $G'$ .

Les résultats de Ramier [3] montrent également que l'augmentation de la concentration des agents de couplage conduit à l'élévation de l'amplitude du pic de  $\tan \delta$ . De même, la longueur de la chaîne alkyle accroît cette élévation. De même, Wrana [6] observe un accroissement de l'amplitude du pic de relaxation  $\alpha$  lors de l'ajout de VTEO. Cependant, Ramier [3] montre une augmentation similaire de  $\tan \delta$  lorsque la silice est modifiée par un simple agent de recouvrement, tandis que Wrana [6] observe que la modification de la silice par le n-octyltriéthoxysilane, dans un mélange HNBR/silice, entraîne



l'accroissement de  $\tan \delta$  supérieur à celui observé avec le VTEO. Ces constatations ont été attribuées au fait que pour l'agent de recouvrement, l'hydrophobisation de la surface de la silice conduirait à une agglomération réduite de la silice et à l'augmentation de la proportion déformable de la matrice polymère dans le composite, et finalement à une dissipation d'énergie supérieure. Pour l'agent de couplage, une partie de la matrice est liée élastiquement à la surface de la charge ce qui réduirait l'énergie dissipée durant la déformation et diminuerait l'amplitude du pic de  $\tan \delta$ , par rapport à la silice rendue hydrophobe par l'agent de recouvrement.

D'après Wang [7] l'emplacement d'un événement "relaxationnel" suite à une modification moléculaire (ou structurale) du vulcanisat sur l'échelle de température (ou de la fréquence) peut avoir deux origines : un déplacement de la transition vitreuse de la matrice, engendré par un changement de sa nature (comparaison de deux polymères différents ou modification du même polymère). Dans ce cas, l'emplacement de cet événement est une conséquence directe de la translation de la  $T_g$  du polymère et lui est proportionnel (droite en pointillée de la figure 11 pour une série de polymère et de charge). Toute déviation de cette relation est donc originaire d'une cause déconnectée de la transition vitreuse qu'il convient de mettre en évidence.

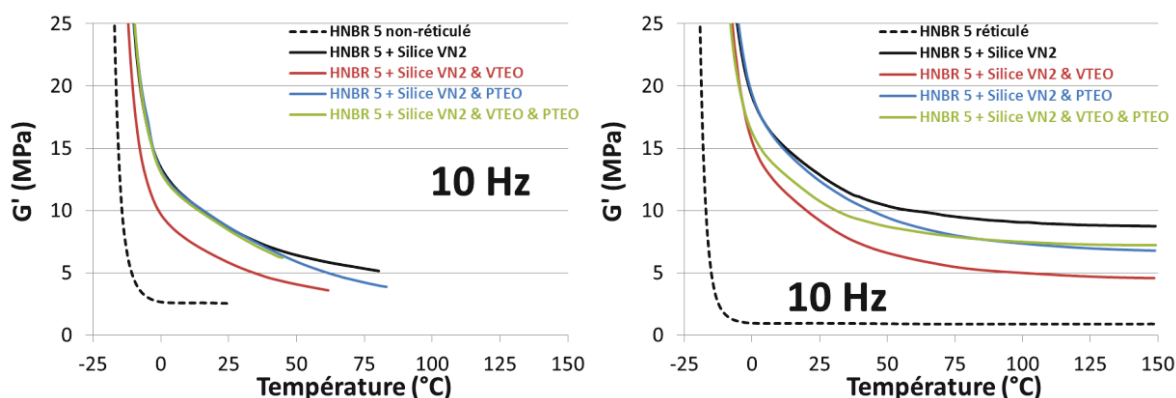


**Figure 11: Température des points de croisement en fonction de la  $T_g$  de vulcanisats d'une variété d'élastomères chargés par du noir de carbone ou une phase double de noir de carbone et silice [7].**

#### V.2.3.5. Comparaison matrice-réticulé/matrice-crue

Afin de pouvoir tirer les conclusions intégralement cohérentes à partir de notre étude des propriétés dynamiques, examinons les effets de la réticulation proprement-dite. Si on assume que la réticulation de la matrice, en tant que telle, n'est pas affectée par la nature ou le degré de modification de surface, la comparaison des propriétés des différents systèmes avant et après réticulation se résume à mettre en évidence l'effet de l'établissement des liaisons chimiques entre la surface solide et le polymère sur ces propriétés.

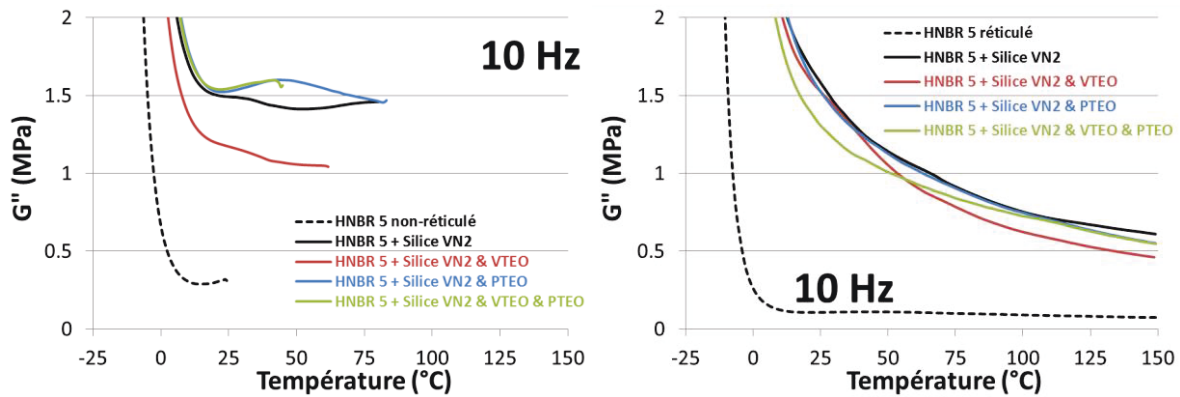
En figures 12 et 13 sont présentées respectivement les courbes de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la température à 10 Hz. Pour les deux autres fréquences, voir en annexe 8.2.



**Figure 12 : DMTA : Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de la température pour les mélanges HNBR/silice (modifiée ou non). Les mélanges sont crus à gauche et réticulés à droite.**

Il n'est pas surprenant de constater que, pour tous les échantillons, la réticulation stabilise le module élastique  $G'$  au plateau caoutchoutique et retient l'écoulement continu de la matrice constaté sur les mélanges non-réticulés, ce qui constitue l'objectif premier de cette opération. Ceci mis à part, nous constatons que le positionnement relatif des différents matériaux, sauf pour le matériau à base de silice bi-silanisée, est respecté après comme avant réticulation. Le matériau à base de silice traité vinyle se distingue avant réticulation, comme pour les vulcanisats, par la réduction du module la plus importante. Cette réduction n'est donc pas due à la création des liaisons chimiques entre la charge et le polymère mais au fait même du greffage vinylique. Bien que la raison d'une telle singularité par rapport au traitement propyle ne soit pas élucidée (rappelons que ce dernier donne une plus grande densité surfacique en carbone) nous pouvons avancer l'hypothèse que les groupements vinyliques devraient avoir un effet particulier sur le polymère ou les segments ACN de ce polymère. Cet effet se manifeste à titre d'exemple dans la valeur minimale d'énergie sur une grande plage de taux de traitement de surface, figure 3. Il est toutefois frappant de constater que le système le plus (le seul) affecté par la réticulation est celui résultant d'un traitement mixte vinyle-propyle. En effet, ce système ne dévoile sa particularité, à savoir: suivre à basse température le comportement du matériau à base de silanols-vinyles et à haute température celui à base de silanols-propyles, qu'une fois la réticulation achevée et la liaison charge-polymère fixée chimiquement. Cette constatation conforte l'idée que la particularité du comportement de la silanisation mixte trouve son origine dans la création des liaisons chimiques interfaciales.

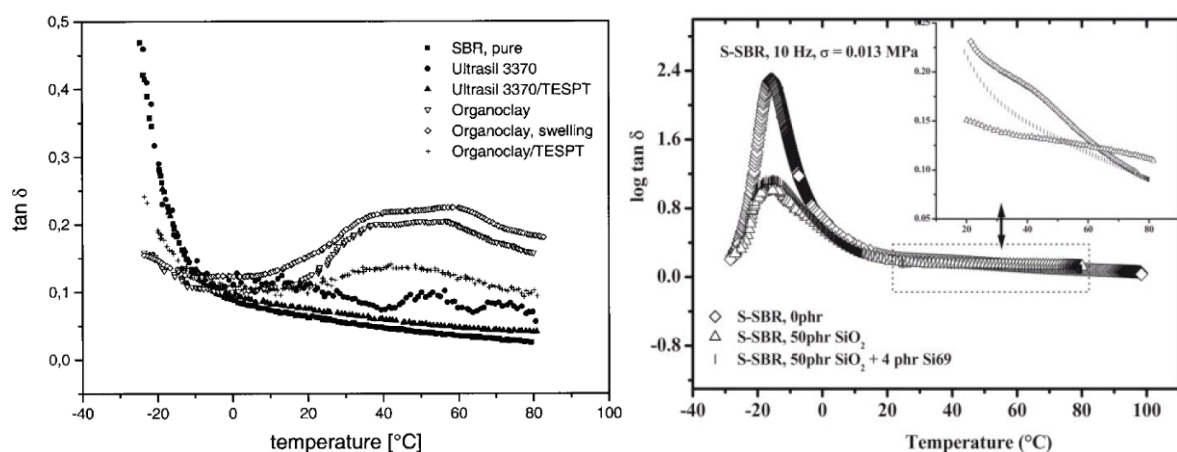
Le comportement du module  $G''$  suit la même tendance générale à part le fait que  $G''$  est plus élevé et relativement constant avant réticulation mais continue à décroître suite à la réticulation en s'éloignant du  $T_g$  du polymère. La réticulation diminue la dissipation d'énergie comme exprimée par  $G''$  et augmente sa dépendance à la température pour l'ensemble des systèmes, mais cet effet reste singulier pour celui à base de silice greffée silanols-greffons mixtes, dans la mesure où  $G''$  de ce système (comme  $G'$ ) rejoint  $G''$  du système à base de propyle à température  $T_H$  dépendante de la fréquence, bien que ceci reste moins prononcé que dans le cas de  $G'$ .



**Figure 13 : DMTA : Evolution du module de perte  $G''$  en fonction de la température pour les mélanges HNBR/silice (modifiée ou non). Les mélanges sont crus à gauche et réticulés à droite.**

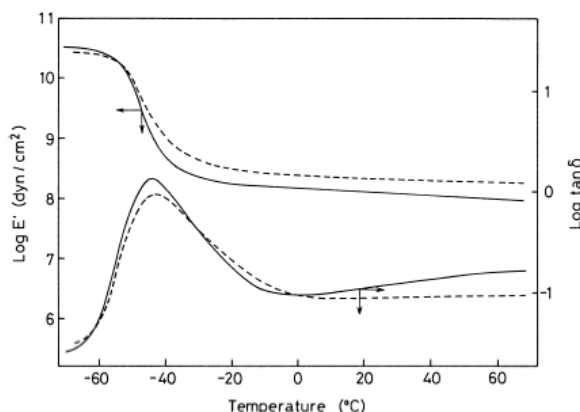
### V.3. RELATION DE CAUSE-A-EFFET ENTRE LES FORCES D'ADSORPTION ET LES COMPORTEMENTS DYNAMIQUES.

De nombreuses études [8] ont signalé des effets qui vont dans le sens de la liaison de "cause à effet" entre le traitement de surface de la charge et le comportement des vulcanisats, ce qui a toujours été annoncé comme un effet global sans être décortiqué clairement du point de vue moléculaire. Il a été signalé par exemple que la modification de la surface des charges silice ou même argile [9,10] par des agents de couplage ramène le niveau de dissipation à haute température à des niveaux proches de celui de la matrice non chargée (figure 14). La modification de la dissipation à haute température peut dépendre en outre du degré de silanisation.



**Figure 14: Influence de la modification de surface de silices ou d'argiles sur le facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température pour le SBR [9,10].**

L'étude de Hashim *et al.* [11] confirme que l'agent de couplage, ici le bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT), diminue la dissipation d'énergie, par rapport à la charge non-modifiée, dans les hautes températures (figure 15). La présence de TESPT augmente légèrement la dissipation d'énergie dans un intervalle de température correspondant à la fin de la transition vitreuse et l'augmente à plus basse température.



**Figure 15: Propriétés mécaniques dynamiques de mélanges réticulés de SBR et de silice avec du silane TESPT (ligne pointillée) et sans silane (ligne continue) [11].**

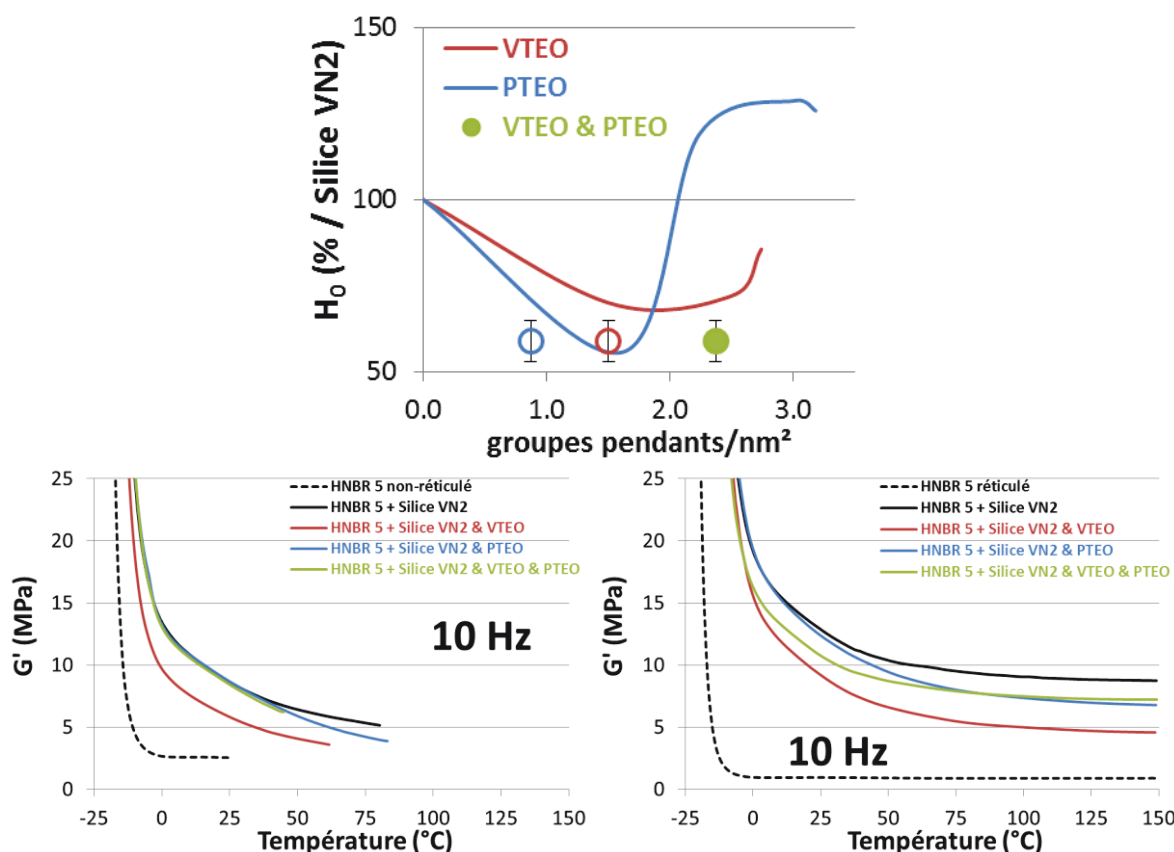
Nos résultats semblent suggérer que les effets du traitement de surface de la charge sur les comportements dynamiques des polymères chargés sont plus complexes qu'une simple translation du spectre de la relaxation, mais de ce fait, peuvent être plus intéressants.

En effet, si les liaisons chimiques semblent fixer les comportements aux basses températures (hautes fréquences), le module élastique reste gouverné par la transition vitreuse tandis que le module de perte s'en éloigne, la dépendance de  $T_B$  et  $T'_B$  à la fréquence en témoigne (figures 7 et 9 respectivement). Par contre, les comportements à hautes températures (plus basses fréquences) semblent être contrôlés par des interactions de type physique donc sensibles aux traitements organiques inactifs, ces comportements sont associés avec la transition vitreuse, ce qui est également certifié par la dépendance de  $T_H$  et  $T'_H$  à la fréquence (figures 7 et 9).

S'il est compréhensible que la relaxation à basse température (haute fréquence) soit reliée à des liaisons stables chimiquement et celle à haute température (basse fréquence) soit reliée à des liaisons physiques plus éphémères; deux aspects, que nous n'avons pas eu le temps de traiter, restent cependant obscurs :

- L'aspect quantitatif: quel taux de modification pour quel niveau de relaxation et ce pour les deux bords du spectre de la relaxation?
- L'aspect qualitatif, surtout pour les relaxations aux hautes températures, liaisons dispersives, plus ou moins polaires, Van der Waals, hydrogènes...?

A ce stade il convient d'examiner les comportements des systèmes étudiés à la lumière des résultats des mesures de l'énergie d'adsorption pour tenter d'y déceler une relation.



**Figure 16 : En haut : FMC : Chaleurs d'adsorption molaires  $H_0$  (rappel de la figure 4), en fonction de la densité surfacique d'atome de carbone issu des greffons pendants. En bas, DMTA : Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de la température pour les mélanges HNBR/silice (modifiée ou non). Les mélanges sont crus à gauche et réticulés à droite (rappel de la figure 12).**

Dans la figure 16 sont comparés les résultats des mesures énergétiques à ceux des mesures dynamiques avant et après réticulation. Plusieurs remarques concernant la relation entre les deux aspects peuvent être adressées:

D'une part, le traitement vinyle maximal utilisé de la charge (fin de la courbe  $H_0$ , rouge) provoque un effet sur les modules  $G'$  et  $G''$  plus important que celui du traitement propyle (quantitativement plus important, fin de la courbe  $H_0$ , bleu).

- Ce comportement est cohérent avec l'idée que la diminution de  $H_0$  dans la première étape de la modification serait lié à la suppression des interactions spécifiques entre le HNBR et la silice vierge (la silice modifiée vinyle se trouve dans cet état) le module de ce mélange se rapproche, le plus, de celui du polymère non chargé. Avec l'augmentation du taux de modification, d'autres types d'interactions seraient créés,  $H_0$  augmente (la silice modifiée propyle se trouve dans cet état) ainsi que le module qui se rapproche de celui du polymère chargé par la silice brute.
- Il est cependant remarquable que  $H_0$  du mélange basé sur la silice modifiée propyle dépasse celle du mélange à base de silice brute sans pour autant que

cela puisse augmenter le module du premier au-delà du module du dernier. Ce comportement découlerait de la différence de temporalité entre les deux types d'activité: en FMC les contacts de la macromolécule et ses segments avec la surface sont activés au rythme du passage du flux dans la cellule de mesure, en DMTA ces "mêmes" contacts sont activés à la fréquence et température de mesure. Rien n'imposerait une corrélation simple entre les deux phénomènes.

Et d'autre part, les comportements des mélanges à base de silice "bi-silanisée" traitée par les deux silanes, vinyle puis propyle, apparaissent singuliers. Tandis que l'adsorption (FMC) montre des valeurs aussi faibles que ceux correspondant aux modifications à base de groupes vinyloxy ou propyloxy séparés, avec les mêmes taux de traitements; le module, quant à lui, s'identifie à un comportement proche de celui d'un matériau à base de silice non traitée.

- Une telle dualité pourrait résulter de la même question de différence de temporalité entre les deux types de mesures. Dans les mesures d'adsorption, ni le taux de greffage du silane vinyloxy, ni le propyloxy, ne sont suffisants pour qu'un échange relativement important s'établisse. Est-ce la signature d'un greffage par îlots qui ne favorise pas un comportement moyenné? C'est bien possible, en effet, c'est ce que laisse comprendre les résultats de dosage des groupements alcoxyloxy résiduels (chapitre IV.2.5.6.). Dans les conditions des mesures DMTA le temps, la température et les espaces sollicités pourraient très bien ne pas être de la même échelle, et de ce fait, se comporter différemment.
- Cet aspect relationnel entre les comportements et les conditions de sollicitation est confortée par les résultats des mesures DMTA post-réticulation. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, ces mesures sur les vulcanisats à base de silice "bi-silanisée" montrent des comportements différents à "basses" et "hautes" températures de sollicitation pour un niveau d'adsorption en FMC qui ne peut qu'être unique.

Au-delà de l'approfondissement technique des mesures FMC, de leurs significations et de la quantification des niveaux de l'énergie d'échangée entre la surface de la charge et un polymère, ce travail a permis, grâce à l'étude du système obtenue par une modification bi-silane de la surface de la charge, de suggérer qu'il est concevable de dessiner les propriétés viscoélastiques du matériau chargé sur une large gamme de temps-température par une sélection judicieuse de la nature du silane et du niveau de cette modification. En identifiant les forces agissantes dans un tel processus, nous nous rapprocherions de la maîtrise du système. Le dosage qualitatif et quantitatif d'une modification de surface de la charge qui serait mixte suffirait pour satisfaire les exigences d'une application convoitée ou plusieurs applications à la fois.

## V.4. BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Kim, S. A. Hewlett, C. B. Roth, J. M. Torkelson, *Eur. Phys. J. E* **2009**, 30, 83–92.
- [2] T. S. Chow, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, L333–L339.
- [3] J. Ramier, Comportement Mécanique D'élastomères Chargés, Influence de L'adhésion Charge - Polymère, Influence de La Morphologie, **2004**.
- [4] V. Arrighi, I. . McEwen, H. Qian, M. . Serrano Prieto, *Polymer* **2003**, 44, 6259–6266.
- [5] G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1995**, 28, 6067–6077.
- [6] C. Wrana, *Introduction to Polymer Physics*, Lanxess AG , Leverkusen, Germany, **2009**.
- [7] M. J. Wang, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 71, 520–589.
- [8] M.-J. Wang, Y. Kutsovsky, P. Zhang, L. J. Murphy, S. Laube, K. Mahmud, *Rubber Chemistry and Technology* **2002**, 75, 247–263.
- [9] M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, R. Mülhaupt, *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, 74, 221–235.
- [10] A. A. Ward, A. A. Yehia, A. M. Bishai, F. F. Hanna, A. A. Mansour, B. Stoll, W. von Soden, S. Herminghaus, *KGK-KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* **2008**, 61, 569–575.
- [11] A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda, S. Kohjiya, *Rubber Chemistry and Technology* **1998**, 71, 289–299.





## **V.5. SUMMARY OF CHAPTER V: THE EFFECTS OF SILICA SILANIZATION ON HNBR'S ADSORPTION AND MACROSCOPIC PROPERTIES OF THEIR COMPOUNDS.**

In this chapter, we study the effect of silica silanization on HNBR's adsorption and have attempted to correlate it with the macroscopic behaviour of its vulcanizates. Three modified silicas presented in the chapter IV were used: silica modified by the reactive silane, VTEO (12 phf), by the non-reactive silane, PTEO (13 phf), and by the VTEO (4 phf) followed by PTEO (13 phf).

FMC measurements of HNBR on modified silicas as compared to unmodified one allowed to reach the following results:

- Silica modification do not alter the temporality of the adsorption/desorption process of the polymer. The adsorption is fully reversible.
- Silica modification affects the adsorption of all MWs by the same manner as attested by the  $H_0 = f M_n$  shift to lower values after silica treatments with VTEO-13 phf, (figure 1).
- The heat of adsorption,  $H_0$ , for both VTEO and PTEO (figure 3), decreases, reach minimum value, then increases again and eventually hit an upper plateau with increasing grafting ratio. We suggest that this is due to a progressive decrease of the ACN groups – silanols interactions, with the addition of hydrophobic grafts, followed by the establishment of different types of more dispersive interactions between the hydrocarbon moieties of elastomer's chains with the increasingly hydrophobic silica.
- $H_0$  of the highly modified surface, PTEO (figure 3), can exceed  $H_0$  of the unmodified silica, due to a difference in the nature of interactions with the two surfaces.
- $H_0$  of the bi-silanized sample joints the minimum value of the two silanes (figure 4). This may indicates a cluster type of grafting for the two silanes; each domain is in its minimum adsorption conditions.

HNBR-silica 50 phr blends were peroxide vulcanized. Dynamic properties, DMA, were measured in shear mode in the -80 to 150°C temperature range at 1, 10 and 100 Hz (figures 5, 6, 8 and 10).

The main conclusions from the vulcanizates are the following:

- The addition of silica, modified or not, increases the values of  $G'$  and  $G''$  on all the range of temperature.
- The  $T_g$  position is not modified by the addition of silica nor by silanization. Its amplitude,  $\tan \delta$  peak, is not affected by the silanization but decreases for all added fillers, which may be correlated to the decrease of the polymer fraction in the samples.
- In the rubbery plateau, both  $G'$  and  $G''$  decrease after silanization. The decrease of  $G'$  is more important for VTEO than for PTEO samples. For the bi-silanized silica sample, the elastic modulus follows that of the VTEO sample at low temperature, from  $T_g$  to  $T_B$  (figure 6), and then it deviates to join the modulus of the PTEO sample at high temperature, starting at  $T_H$ .
- Both  $T_B$  and  $T_H$  (from the  $G'$  behaviour) show a frequency dependence close to that of the  $T_g$ , therefore may be associated with the viscoelastic process (figure 7).
- $G''$  also decreases after organic grafting in the rubbery plateau, this decrease is less pronounced than in the case of  $G'$  but is generally more important for VTEO than for PTEO sample which doesn't differ much from the raw silica based sample.  $T'_B$  and  $T'_H$  ( $G''$ ) temperatures may be also defined as for  $G'$ .
- Only the  $T'_B$  shows markedly higher frequency dependence than that of the  $T_g$  dependency (figure 9). Low temperature dissipation limits may not be governed by the glass transition process.
- $\tan \delta$  (figure 10) of the VTEO sample shows to the most effect. The behaviour of PTEO and bi-silanized samples overlap.

The study of the effects of chemical network formation, before and after vulcanization, points particularly to the peculiar behaviour of the bi-silanized based sample, figures 12 and 13.

- The strong effect of VTEO treatment on the reduction of  $G'$  and  $G''$  is observed even before vulcanization, it is, therefore, not attributable to the "chemical" link between filler and elastomer, but to the nature of the grafts, the presence of vinyl groups itself.
- Bounding filler surface to the polymer appears to also tie up the behaviour of bi-silanized sample at low temperature and reveals the dual dependence of its properties for each treatment through its partial temperature/frequency domain of influence.

In this chapter we tried to finally compare the FMC adsorption results to the dynamic behaviour of the vulcanizates:

- the maximal treatment with vinylsilane (VTEO, end of  $H_0$  red curve, figure 3) leads to lower effect on  $G'$  and  $G''$  modulus compared to the treatment with propylsilane (PTEO, end of  $H_0$  blue curve, figure 3). That fact is consistent with the idea that  $H_0$  diminution is correlated with the elimination of specific interactions between HNBR and raw silica, and leads to a  $G'$  and  $G''$  modulus closer from the non-filled vulcanizate.
- With addition of grafting rate, PTEO sample, other interactions are created (between the hydrocarbon parts of HNBR and the more hydrophobic silica),  $H_0$  increases, and  $G'$  and  $G''$  modulus react more like the raw silica.  $H_0$  value is higher than for the raw silica, the modulus remains, however, lower than that obtained with the raw silica. We explain that by a temporal difference between the two technics, FMC and DMA. The contacts between the polymer chains and the filler surface depend on the solvent flow rate in the first case, and on the frequency and temperature of sollicitation in the second case.
- Bi-silane modified silica surface suggests that it's possible to design the viscoelastic properties of vulcanizates on a large time-temperature scale, by a judicious selection of the nature of the silane and the level of silanization.



# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail de thèse était :

- d'une part de proposer un nouvel outil pour la quantification des effets des interactions polymère-charge
- et d'autre part, de déceler la relation qui peut exister entre l'état de l'adsorption du polymère sur la surface de la charge et les propriétés dynamiques-viscoélastiques de leurs mélanges.

Afin de remplir ces objectifs, nous avons dû emprunter différentes pistes telles que la comparaison entre les processus d'adsorption du polymère sur les noirs de carbone et sur les silices, ou la modification de la silice par des silanes. Nous avons dû également maîtriser, en plus des techniques couramment utilisées dans ce domaine, des moyens originaux que nous avons spécifiquement adaptés à nos besoins tels que la FMC et la TPD-MS.

Ces travaux nous ont permis de tirer un certain nombre de conclusions que nous pouvons classer en deux différentes catégories : techniques, matériaux et concepts.

### Sur le plan technique :

- Nous avons pu démontrer que la FMC est un outil appréciable dans les mesures d'adsorption réelles des chaînes polymère sur la surface des charges.
- Malgré la présence du solvant vecteur et le chevauchement des processus d'adsorption et de désorption, la chaleur d'adsorption d'une chaîne polymère peut être mesurée.
- La TPD-MS peut être utilisée avec succès pour identifier finement des espèces organiques adsorbés chimiquement ou physiquement sur la surface de la charge.
- Malgré la puissance analytique des techniques plus classiques tels que la RMN à l'état solide, IRTF... seule la TPD-MS a pu déterminer la structure fine des greffons sur la surface de la silice.

Sur le plan des matériaux utilisés, à savoir l'élastomère HNBR (8 échantillons) et les charges renforçantes (deux noirs de carbone et deux silices précipitées) :

- La série de HNBR à MW variable dispose d'un taux d'acrylonitrile de butadiène-1,2 et de  $T_g$  acceptablement constant, seul l'indice de la distribution,

$I_p$ , augmente systématiquement avec la masse molaire. Nous avons considéré la série appropriée à l'étude comparative de l'effet de MW.

- Ainsi que la série de HNBR à MW et taux de butadiène-1,2 convenablement constant montre un taux massique d'acrylonitrile et par conséquent une  $T_g$  croissants. Nous avons considéré cette série suffisamment représentative pour l'étude comparative de l'effet du taux ACN.
- Chaque type de charge, les noirs de carbone N330 et N990 et les silices VN2 et VN3, ne se distingue pratiquement que par sa surface spécifique.
- Les silices présentent des densités de silanols relativement élevées, avec en moyenne 19,5 OH/nm<sup>2</sup> pour la silice VN2 et 12,7 OH/nm<sup>2</sup> pour la silice VN3.
- La détermination de la structure fine des silanes greffés a été effectuée grâce à la détermination de trois éléments d'une façon indépendante: le nombre des groupements silanols et alcoyles restants sur la surface de la charge ainsi que la densité des greffons.
- Les alcoyles résiduels des greffons de silane se décomposent exclusivement sous forme d'alcool.

Sur le plan des concepts scientifiques, nous pouvons citer les points qui nous paraissaient les plus importants :

- Pour les deux types de charge, le mode de mélangeage, massique et en solution, n'influence pas le taux de polymère lié, ce dernier étant essentiellement contrôlé par le rapport charge/polymère. Le taux de la diminution du polymère lié avec le taux de charge semble être caractéristique de la nature de la charge, noir de carbone ou silice.
- Les résultats des mesures d'adsorption, gravimétrique et énergétique, montrent que le processus d'adsorption du polymère est fondamentalement semblable pour les noirs de carbone et les silices; essentiellement réversible.
- Seuls diffèrent, entre les deux types de charge, les niveaux énergétiques et quantitatifs de l'adsorption.
- Le taux d'ACN ne semble pas avoir d'effet sur le processus énergétiques et quantitatifs de l'adsorption, seule la masse moléculaire semble pouvoir le modifier.
- Les énergies associées avec un "point de contact" du polymère ont pu être déterminées pour les deux types de charge. Elles sont de nature physique uniquement, van der Waals et liaisons hydrogène.
- Dans le cas de la silice silanisée, la chaleur d'adsorption du HNBR décroît avec l'élévation de la densité surfacique du greffon (actif ou non- actif) à cause de la diminution des interactions entre les groupements ACN du HNBR et les silanols

de la silice en passant par un minimum, puis réaugmente avec l'augmentation des interactions entre la partie hydrocarbonée du HNBR et la silice devenant de plus en plus hydrophobe.

- La double modification de la silice (bi-silane, actif/non-actif) produit les caractéristiques des modifications séparées. Le greffage semble se produire sous formes d'îlots.
- La silanisation affecte particulièrement les propriétés viscoélastiques au-delà de la transition vitreuse et dans le plateau caoutchoutique. En général, on peut noter une diminution des deux modules, élastique et de perte, avec l'ajout de silane. Néanmoins, l'ampleur de cette diminution dépend de la nature du greffage, plus exactement, de son effet sur la chaleur d'adsorption du polymère.
- Le comportement de la silice bi-silanisée s'est avéré particulièrement intéressant, puisqu'il suit le comportement de l'échantillon à base de VTEO jusqu'à une température  $T_B$  pour rejoindre celui du vulcanisat à base de PTEO à plus haute température,  $T_H$ . Ce comportement trouve son origine dans la création des liaisons chimiques interfaciales grâce à la réticulation.
- La particularité de l'échantillon bi-silanisé en termes de comportement viscoélastique "intermédiaire" entre les échantillons à base de vinyles et à base de propyles, traduit la possibilité de modifier à souhait les propriétés viscoélastiques sur une large échelle de temps-température, par la sélection judicieuse de la nature du silane et du degré de silanisation.

## PERSPECTIVES

Sur la base de nos travaux, il serait particulièrement intéressant de poursuivre les investigations pour généraliser nos conclusions sur une grande variété de modification organique de la surface, et ce, sur deux plans qui nous paraissent les plus prometteurs :

L'approche TPD-MS, en effet, malgré sa complexité, cette approche apparaît singulièrement riche d'enseignements et mérite d'être approfondie.

La relation entre la silanisation/adsorption et/comportement viscoélastique. Le choix d'autres polymères et d'autres types d'interactions polymère/charge aurait pour but de clarifier la raison pour laquelle un type de liaison/interaction est plus ou moins sensible à un niveau spécifique de sollicitation sur l'échelle temps-température.





# ANNEXES

---

## ANNEXE 1. VISCOSITE DE MOONEY

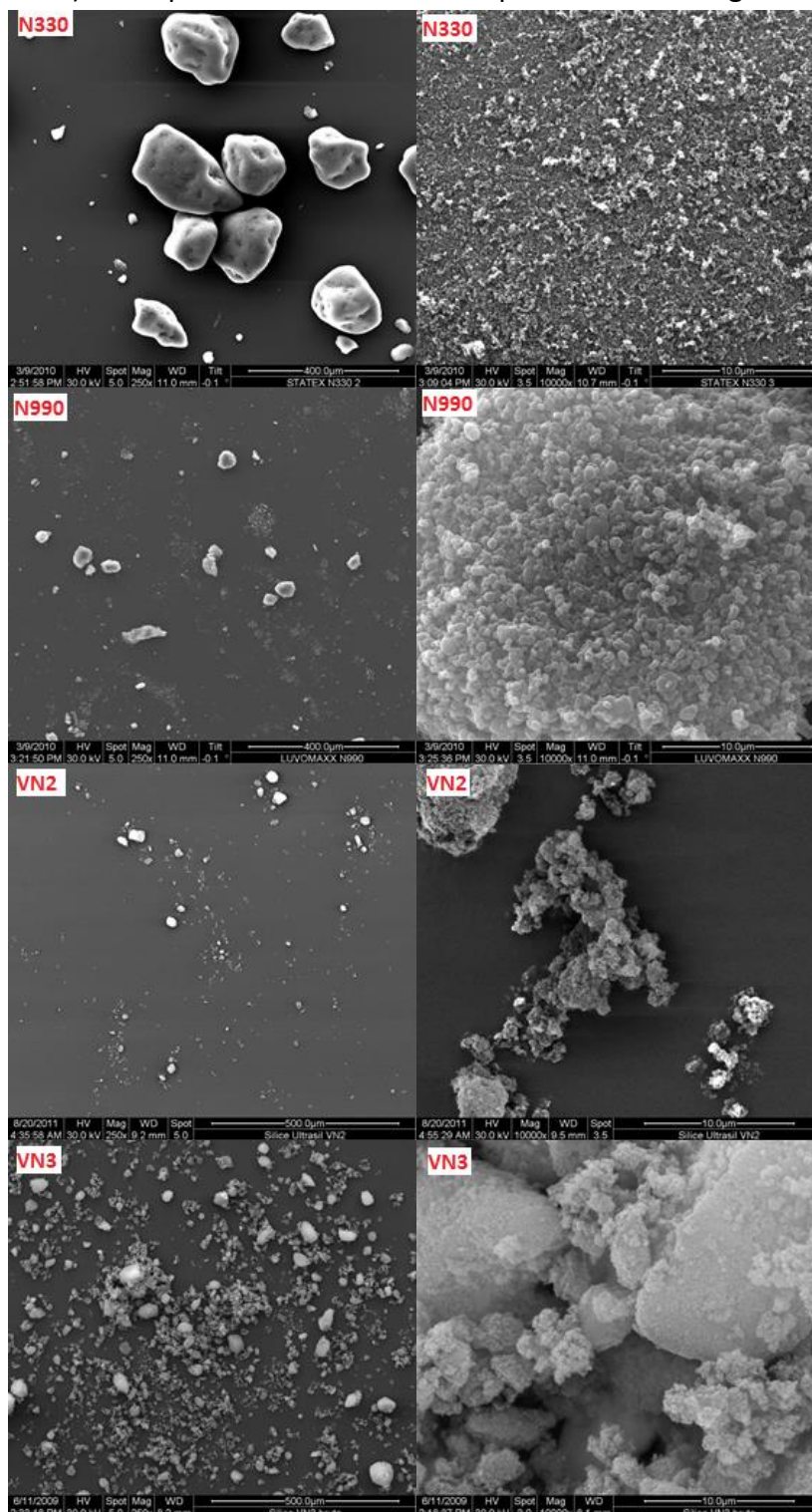
La mesure de la viscosité de Mooney [1] utilise une méthode standardisée (ISO 289). La température du test est de 100°C. La viscosité de Mooney exprime dans l'application industrielle la "masse molaire" du polymère. L'échantillon est préchauffé avant le début de l'application de la contrainte de cisaillement (1 min) et la durée du cisaillement est de 4 minutes.

Conventionnellement, la viscosité de Mooney est notée «  $ML (1+4)_{100}$  » ('L' pour rotor 'large'). Le cisaillement est effectué à une vitesse du rotor de 2 rpm ( $1,6 \text{ s}^{-1}$ ), on mesure alors le couple du rotor en fonction du temps. Lors d'un cisaillement d'un caoutchouc dans un viscosimètre de Mooney, le couple augmente quelques secondes jusqu'à atteindre une valeur maximum ( $V_{\max}$ ) puis décroît très rapidement à une valeur minimum ( $V_{\min}$ ) et remonte enfin à un plateau ( $V_R$  ou  $ML (1+4)_{100}$  ou  $ML 1+4 @ 100^\circ\text{C}$ ) atteint au bout de 2 à 4 minutes. Il s'agit de cette valeur qui est donnée dans les spécifications des polymères commerciaux. La plasticité de Mooney ( $ML (1+4)_{100}$ ) est exprimée en « unités Mooney » (UM, avec  $1 \text{ UM} = 0,83 \text{ Newton.mètre (N.m)}$ ).

[1] E. Ehabé, F. Bonfils, C. Aymard, A. K. Akinlabi, J. Sainte Beuve, *Polymer Testing* **2005**, 24, 620–627.

## ANNEXE 2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les échantillons de noir de carbone (N330 et N990) et de silice (VN2 et VN3) ont été observés par microscopie électronique à balayage MEB (microscope environnemental FEI, modèle Quanta 400). Quelques clichés obtenus sont présentés sur la figure 1.



**Figure 1: Clichés de microscopie électronique à balayage des noirs de carbone N330 et N990 et des silices VN2 et VN3.**

## ANNEXE 3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Ce paragraphe présente les taux de polymère lié en fonction du taux de charge pour les mélanges en solution obtenus à partir de l'ATG, pour les quatre charges, les noirs de carbone N330 et N990 et les silices VN3 et VN2. Les figures 2 et 3 présentent respectivement les résultats pour la série de HNBR à ACN constant et  $M_n$  variable (HNBR 1 à 5) et pour la série de HNBR à  $M_n$  constant et ACN variable (HNBR 6 à 8). Le tableau 1 regroupe quant à lui les paramètres  $n$  et  $\alpha$  et  $R^2$  de la relation  $y = n \cdot x^\alpha$  qui permet le mieux d'exprimer la tendance des points expérimentaux.

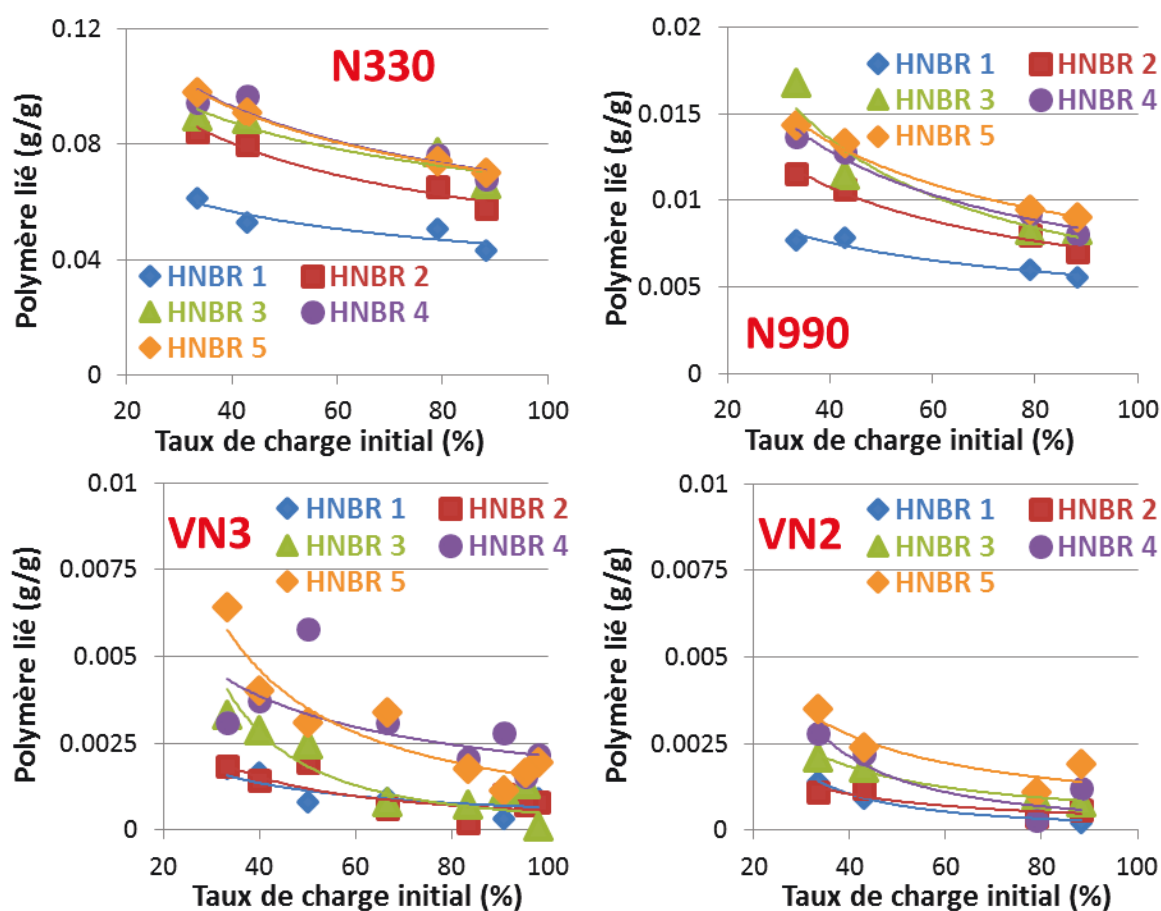
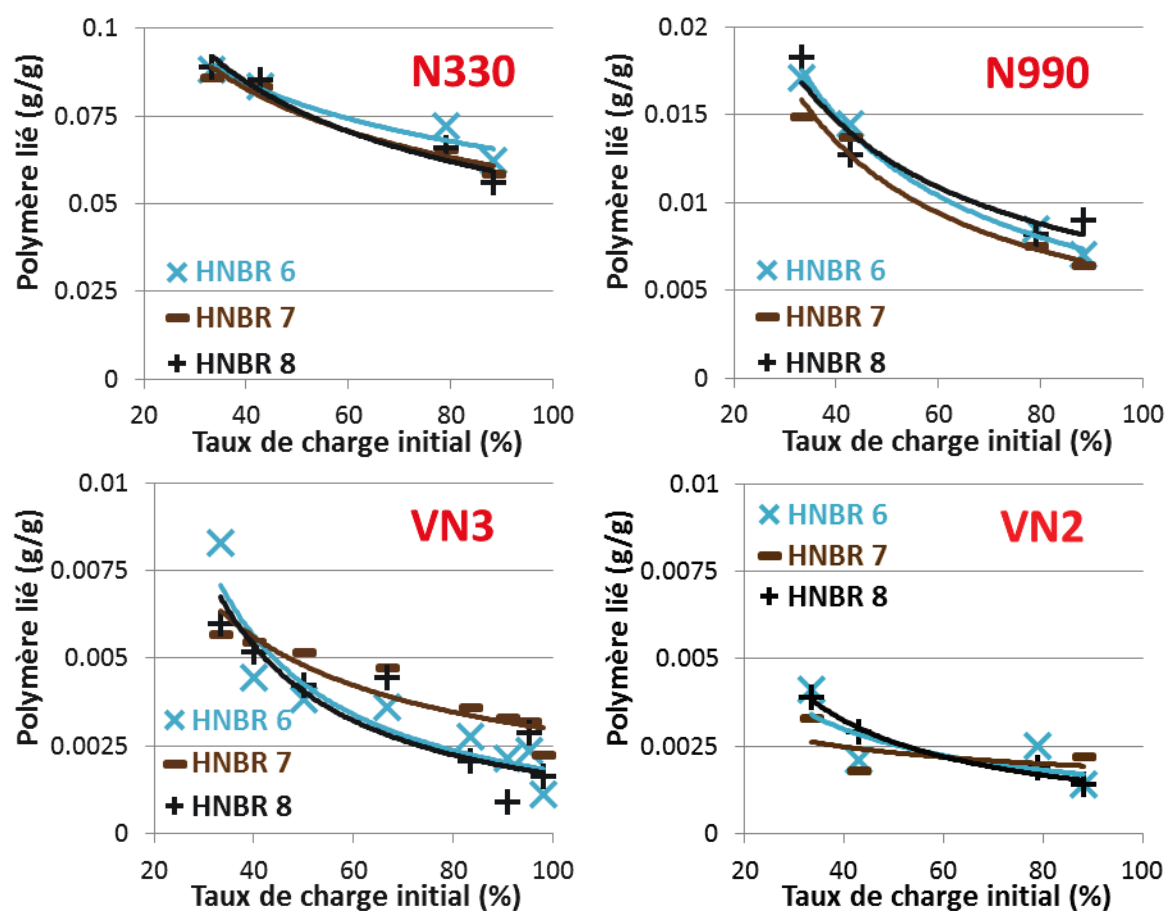


Figure 2 : ATG : Polymère lié des mélanges en solution pour les quatre charges (noirs de carbone N330 et N990 et silice VN3 et VN2) et la série HNBR 1 à 5.

Charge	N330								N990							
HNBR	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
n	0.16	0.31	0.24	0.33	0.33	0.27	0.35	0.45	0.03	0.07	0.17	0.09	0.08	0.41	0.36	0.23
$\alpha$	-0.28	-0.37	-0.28	-0.34	-0.34	-0.32	-0.39	-0.45	-0.36	-0.49	-0.69	-0.54	-0.50	-0.90	-0.89	-0.75
R <sup>2</sup>	0.81	0.95	0.84	0.90	1.00	0.91	0.96	0.94	0.93	0.98	0.93	0.97	0.99	0.99	0.98	0.92

Charge	VN3								VN2							
HNBR	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
n	0.03	0.09	3.75	0.04	0.43	0.56	0.07	0.55	0.50	0.04	0.07	0.84	0.06	0.04	0.01	0.11
$\alpha$	-0.80	-1.10	-1.95	-0.65	-1.23	-1.25	-0.69	-1.26	-1.67	-0.97	-0.97	-1.62	-0.86	-0.71	-0.31	-0.95
R <sup>2</sup>	0.31	0.40	0.54	0.46	0.83	0.81	0.81	0.67	0.87	0.76	0.98	0.58	0.69	0.57	0.29	0.96

**Tableau 1 : ATG : paramètres de la relation  $y = n \cdot x^\alpha$  qui exprime la tendance du polymère lié en fonction du taux de charge.**



**Figure 3 : ATG : Polymère lié des mélanges en solution pour les quatre charges (noirs de carbone N330 et N990 et silice VN3 et VN2) et la série HNBR 6 à 8.**

## ANNEXE 4. TPD-MS

### ANNEXE 4.1. Gaz détectés pour nos échantillons – Rapports m/z

Le tableau 2 présente les dix principaux rapports m/z de chacun des gaz identifiés sur les échantillons de silice avant et après greffage de silane, ainsi que leurs intensités respectives. Ces différentes intensités ont été obtenues par un étalonnage de la rampe de l'appareillage avec chacun des gaz à l'état "pur". Afin d'obtenir les thermogrammes de la désorption des différents gaz à partir des spectres de masse, il est nécessaire d'identifier chacun des gaz par un rapport m/z caractéristique, et qui n'est pas partagé par d'autres gaz présent dans les échantillons. Par exemple la masse 49 concerne uniquement le dichlorométhane alors que la masse 64 identifie le dioxyde de soufre. Ces rapports caractéristiques sont indiqués en rouge dans le tableau. Les gaz sont ensuite classés.

Voici en résumé le principe du programme informatique (Joseph Dentzer) permettant l'obtention de la pression relative des gaz en fonctions des spectres de masse. Le programme attribue la totalité de l'intensité de la masse 49 (dichlorométhane) sur chacun des spectres mesurés. Le programme attribue ensuite les autres pics m/z du dichlorométhane en incluant leurs intensités relatives. Le programme continue ainsi à ajouter les différents gaz, dans l'ordre indiqué dans le tableau, en commençant par le pic m/z caractéristique puis en complétant avec les autres rapports m/z. On finit ainsi par obtenir un spectre de masse calculé qui doit se superposer au mieux avec le spectre de masse mesuré lors de la thermodésorption. Ceci a été vérifié pour l'ensemble des spectres enregistrés lors de la montée en température (un spectre toutes les trente secondes), et ce pour l'ensemble des échantillons. Cette vérification nous permet d'être assez confiant sur la nature des gaz détectés et sur l'efficacité de notre méthodologie pour quantifier chacun des gaz. On obtient ainsi la pression relative de chacun des gaz ce qui nous permet de calculer la pression totale. Celle-ci est finalement comparée avec la pression totale mesurée.

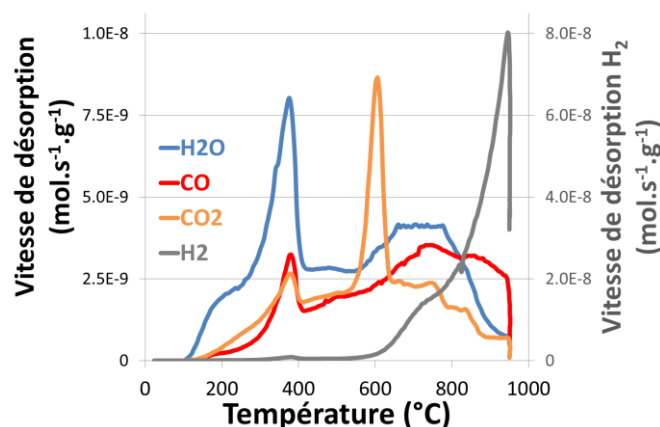
On note que les deux alcools, éthanol et méthanol, sont identifiés par un pic m/z identique, la masse 31. Dans le programme informatique, l'un de ces deux gaz est sélectionné par l'opérateur en fonction de l'échantillon, à savoir l'éthanol pour les silices modifiées par un éthoxysilane et le méthanol pour les silices modifiées par un méthoxysilane. Un test volontaire en échangeant ces deux gaz a néanmoins été effectué. Celui-ci s'est traduit par une différence notable entre les spectres de masse mesurés et les spectres calculés avec le programme. C'est d'après ce constat que l'on a attribué totalement l'éthanol aux éthoxysilanes et le méthanol aux méthoxysilanes.

Ordre	Gaz		m/z <sub>(1)</sub>	m/z <sub>(2)</sub>	m/z <sub>(3)</sub>	m/z <sub>(4)</sub>	m/z <sub>(5)</sub>	m/z <sub>(6)</sub>	m/z <sub>(7)</sub>	m/z <sub>(8)</sub>	m/z <sub>(9)</sub>	m/z <sub>(10)</sub>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	m/z	49	84	51	86	47	35	14	13		
		intensité	100	42,11	29,3	26,37	19,21	15,83	11,81	10,07		
2	CH <sub>3</sub> OH	m/z	31	29	2	15	28	1	18	14	30	13
		intensité	100	95,13	90,01	55,73	41,77	24,99	12,26	11,71	7,72	6,12
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	m/z	31	2	29	28	27	45	15	26	14	1
		intensité	100	50,29	41,64	36,74	32,95	28,64	26,86	23,86	13,94	13,56
4	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	m/z	41	39	42	27	40	38	37	26	1	15
		intensité	100	78,26	60,71	47,05	27,04	20,38	15,34	14,80	10,74	8,46
5	SO <sub>2</sub>	m/z	64	48	32	16						
		intensité	100	75,82	20,12	9,64						
6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	m/z	28	26	27	25	1	14	13	24	2	12
		intensité	100	67,59	66,38	13,24	11,66	8,63	4,92	4,67	4,14	3,14
7	CH <sub>3</sub> CHO	m/z	29	15	44	14	43	28	2	26	16	1
		intensité	100	63,14	37,27	23,90	22,10	21,93	21,09	18,18	10,39	9,71
8	CO <sub>2</sub>	m/z	44	16	28	12						
		intensité	100	16,19	12,76	10,13						
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	m/z	26	25	28	13	24	2	1	12	27	
		intensité	100	24,00	11,30	8,27	7,27	5,56	4,34	3,99	2,26	
10	H <sub>2</sub> O	m/z	18	17	1	2	16					
		intensité	100	27,00	15,00	7,00	3,30					
11	CH <sub>4</sub>	m/z	16	15	12	13	14	1	2			
		intensité	100	86,50	2,50	7,16	14,90	5,50	1,66			
12	H <sub>2</sub>	m/z	2	1								
		intensité	100	0,99								
13	CO	m/z	28	12	16	14						
		intensité	100	4,90	1,87	1,00						

**Tableau 2 : TPD-MS : Etalonnage ; présentation des dix principaux rapports m/z, classés par intensité relative décroissante, pour l'ensemble des gaz détectés sur les silices avant et après modification par les différents silanes. Pour les noirs de carbone, seuls le CO, le CO<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>O sont pris en compte.**

## ANNEXE 4.2. Thermogrammes de désorption des gaz

### ANNEXE 4.2.1. Noir de carbone N990

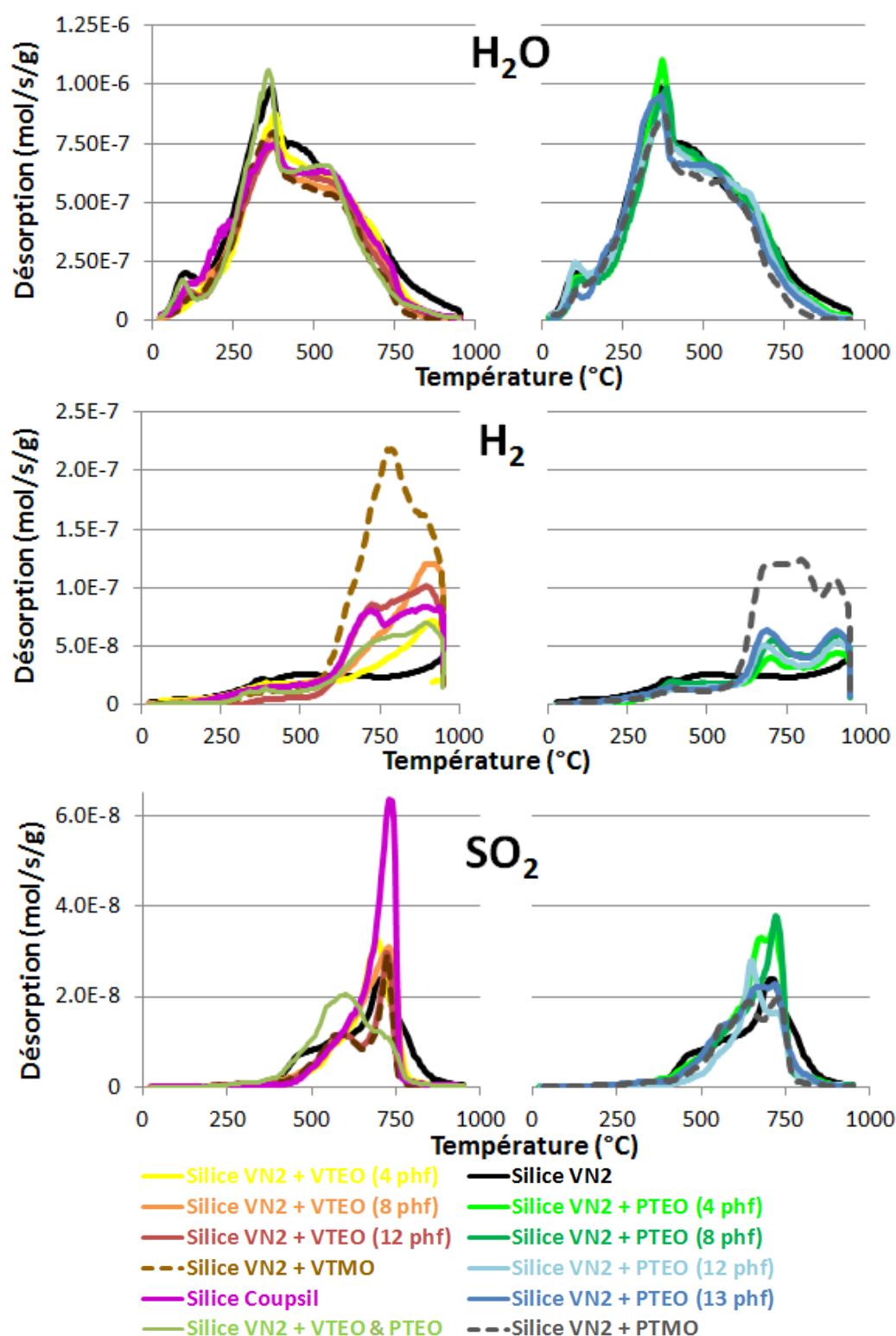


**Figure 4 : TPD-MS : Thermogramme de désorption de H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> pour le noir de carbone N990.**

### ANNEXE 4.2.2. Silice VN2 avant et après silanisation

Ce paragraphe contient les thermogrammes de TPD-MS des différents échantillons, comprenant la silice VN2 non modifiée et la silice VN2 greffée par le VTEO (4, 8 et 12 phf), le PTEO (4, 8, 12 et 13 phf), le VTMO, le PTMO, le VTEO (4 phf) puis le PTEO (13 phf), ainsi que la

silice industrielle Coupsil 6508 (silice industrielle (Evonik) basée sur la silice VN2 traitée par 12 phf de silane VTEO selon le fournisseur, non présentée dans le mémoire).



**Figure 5 : TPD - Thermogrammes de la désorption des gaz H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. A gauche sont présentés les échantillons modifiés par des silanes vinyliques (VTEO, VTMO, ou la silice commerciale Coupsil). A droite sont présentés les échantillons modifiés par des silanes propyliques (PTEO ou PTMO).**



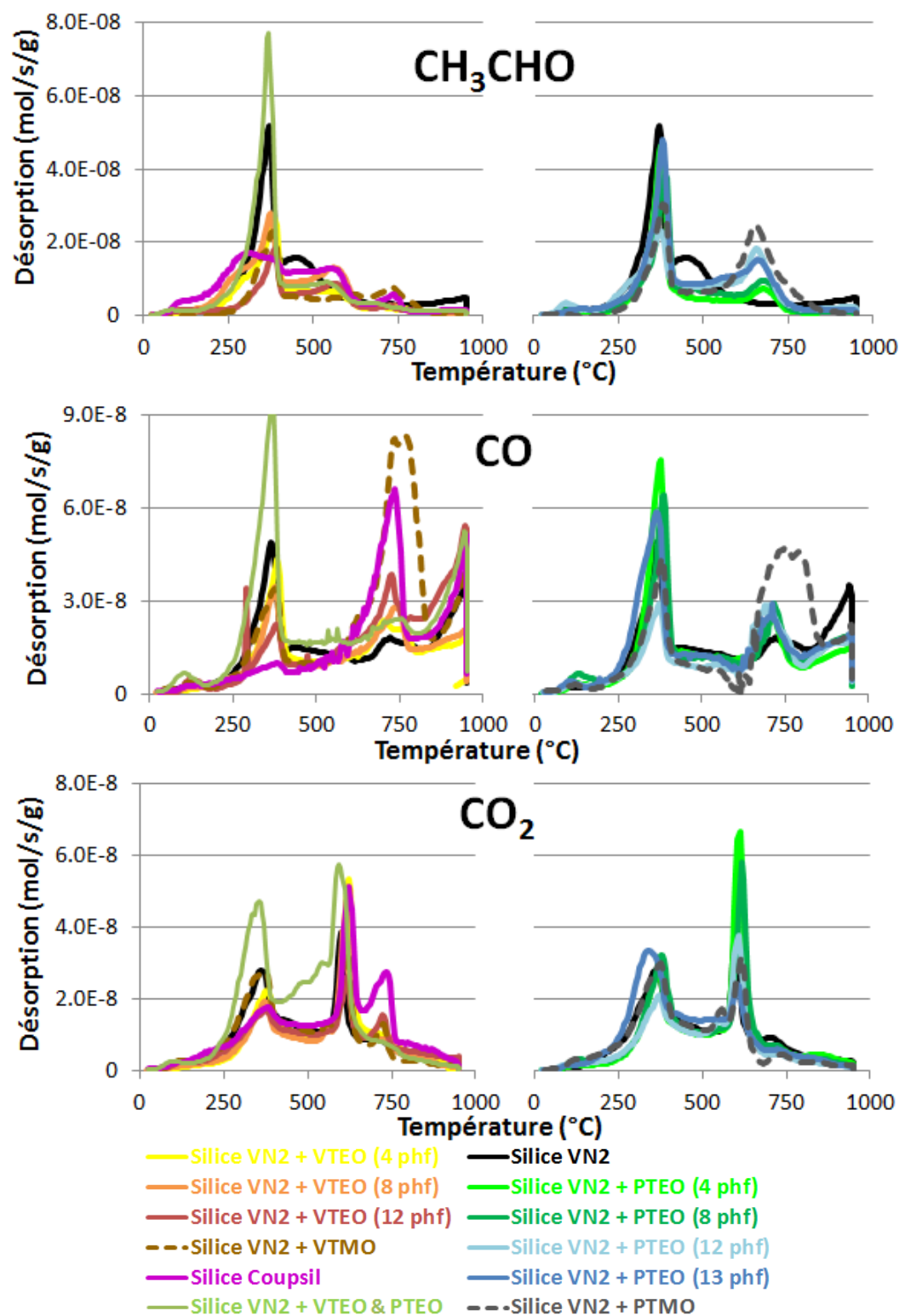
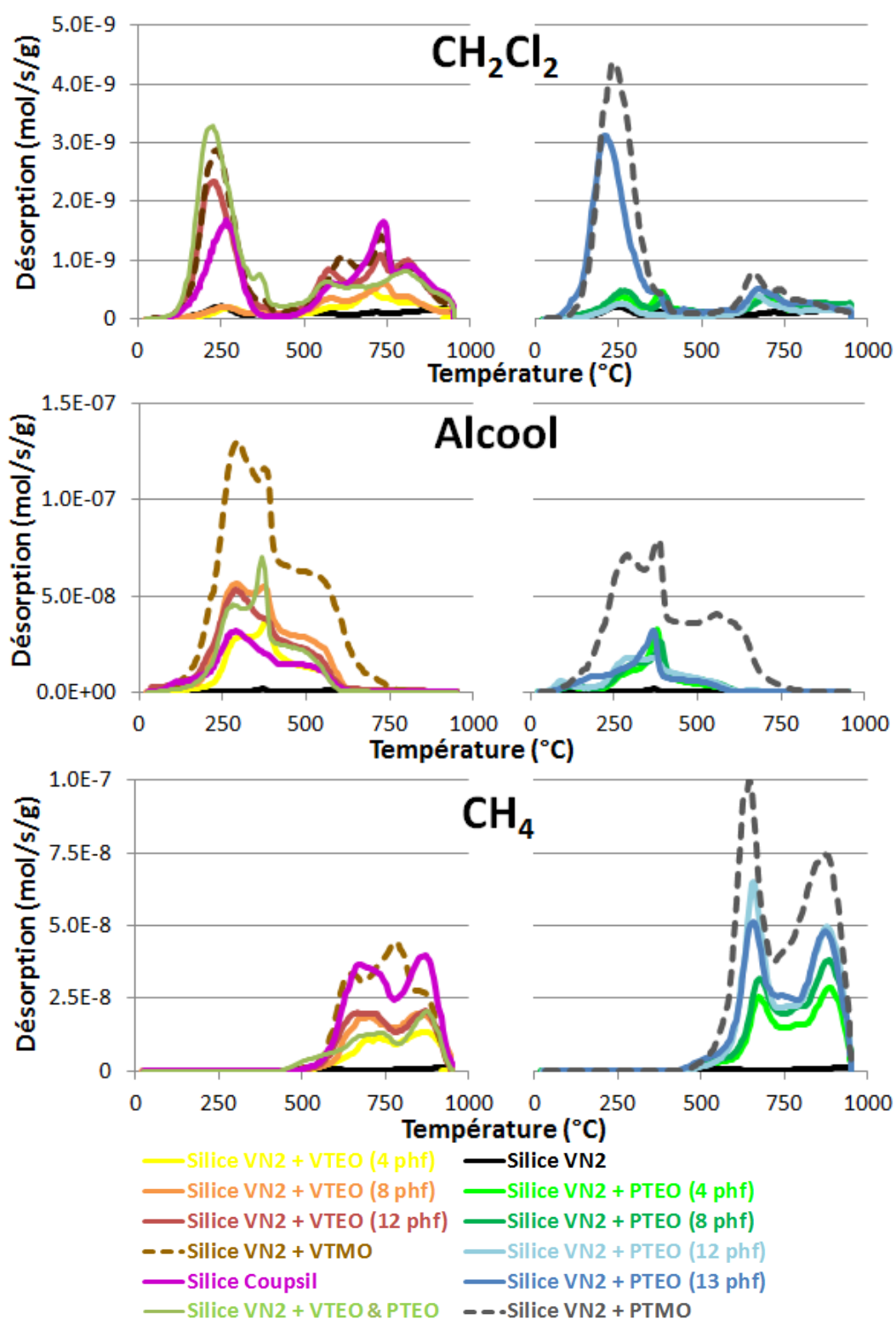
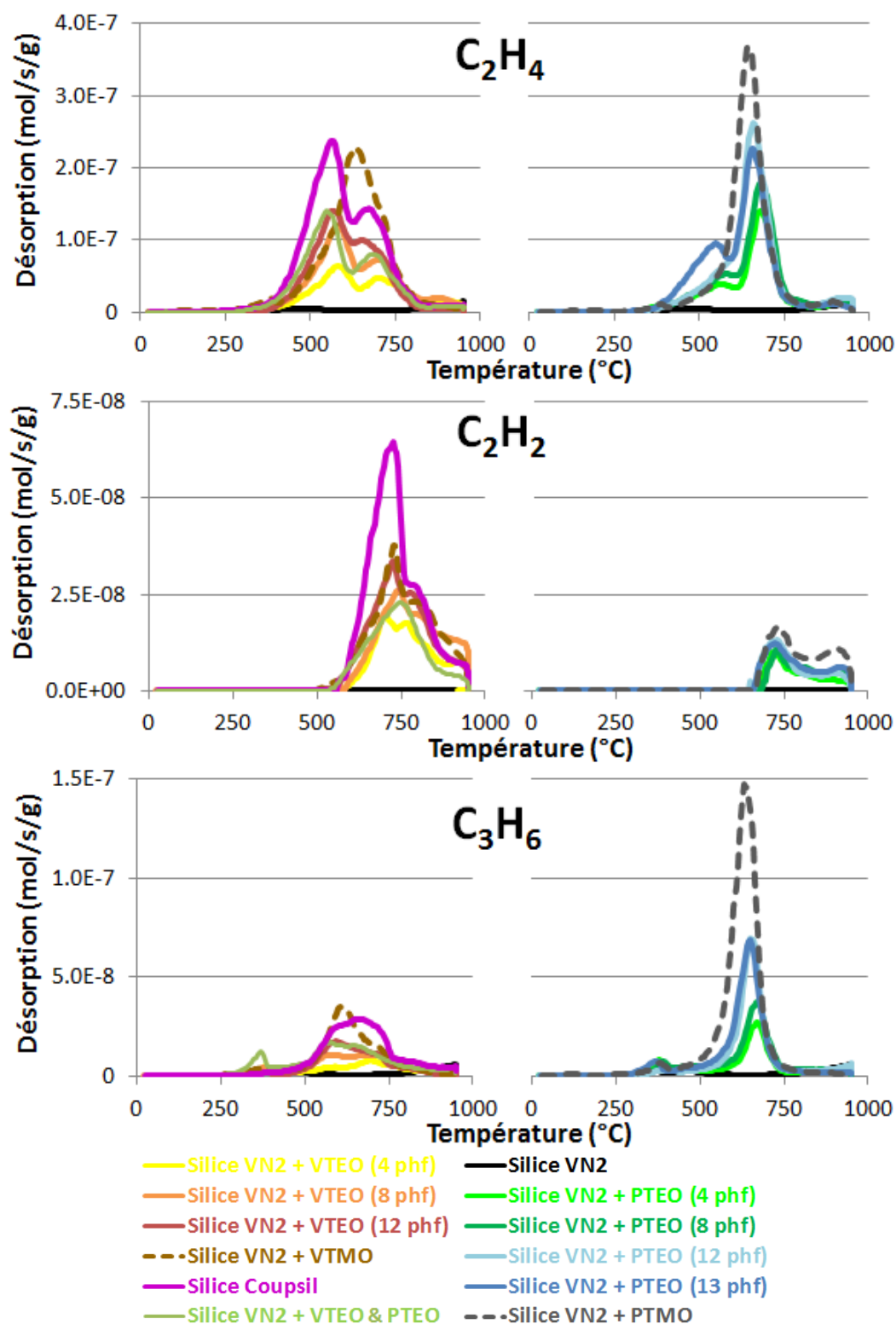


Figure 6 : TPD - Thermogrammes de la désorption des gaz CH<sub>3</sub>CHO, CO et CO<sub>2</sub>. Les échantillons modifiés par des silanes vinyliques (VTEO, VTMO, ou la silice commerciale Coupsil) sont présentés à gauche tandis que les échantillons modifiés par des silanes propyliques (PTEO ou PTMO) sont présentés à droite.





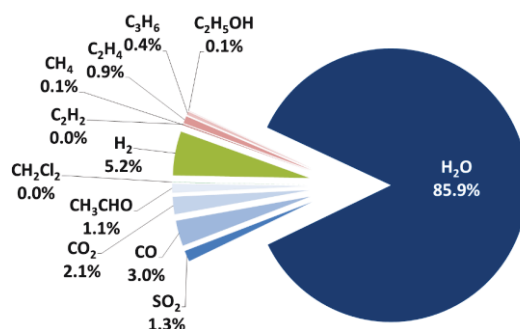
**Figure 7 : TPD - Thermogrammes de la désorption des gaz CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, alcooliques (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ou CH<sub>3</sub>OH respectivement pour les éthoxy- et méthoxysilanes) et CH<sub>4</sub>. Les échantillons modifiés par des silanes vinyliques (VTEO, VTMO, ou la silice commerciale Coupsil) sont présentés à gauche tandis que les échantillons modifiés par des silanes propyliques (PTEO ou PTMO) sont présentés à droite.**



**Figure 8 : TPD - Thermogrammes de la désorption des gaz C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. A gauche sont présentés les échantillons modifiés par des silanes vinyliques (VTEO, VTMO, ou la silice commerciale Coupsil). A droite sont présentés les échantillons modifiés par des silanes propyliques (PTEO ou PTMO).**

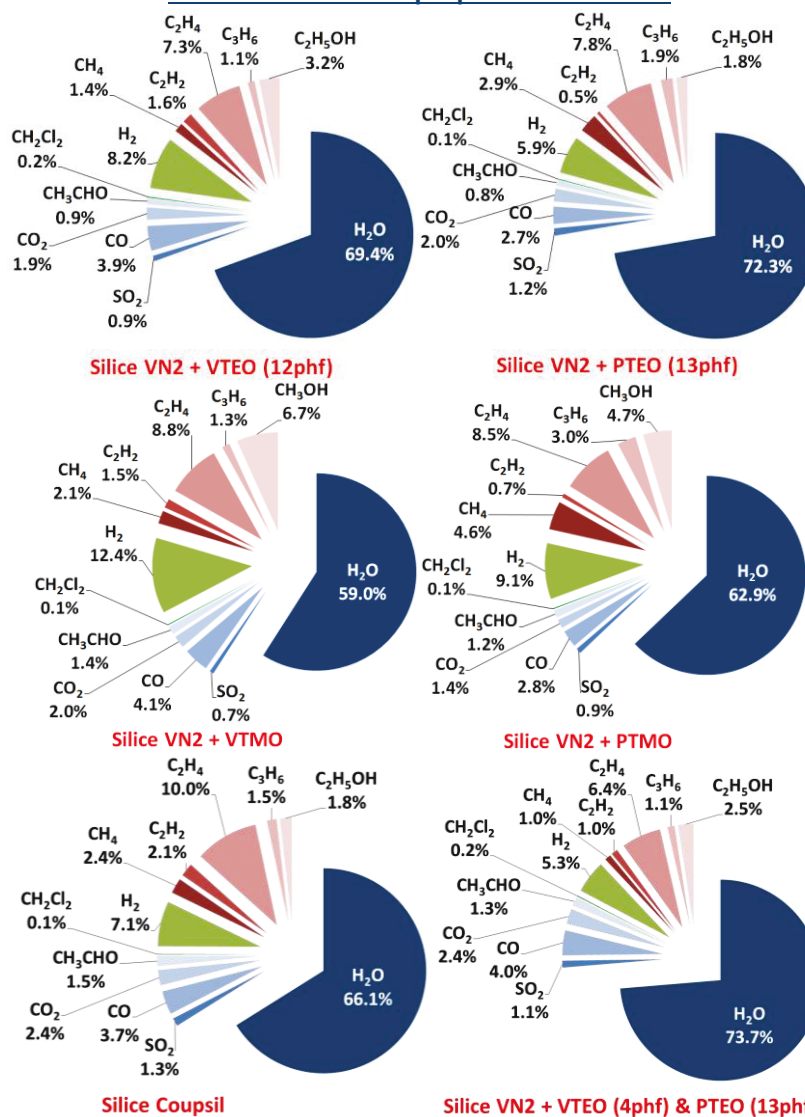
### ANNEXE 4.3. Répartition molaire des gaz détectés

Ce paragraphe présente la répartition molaire de chacun des treize gaz détectés en TPD-MS pour les principaux échantillons.



Silice VN2

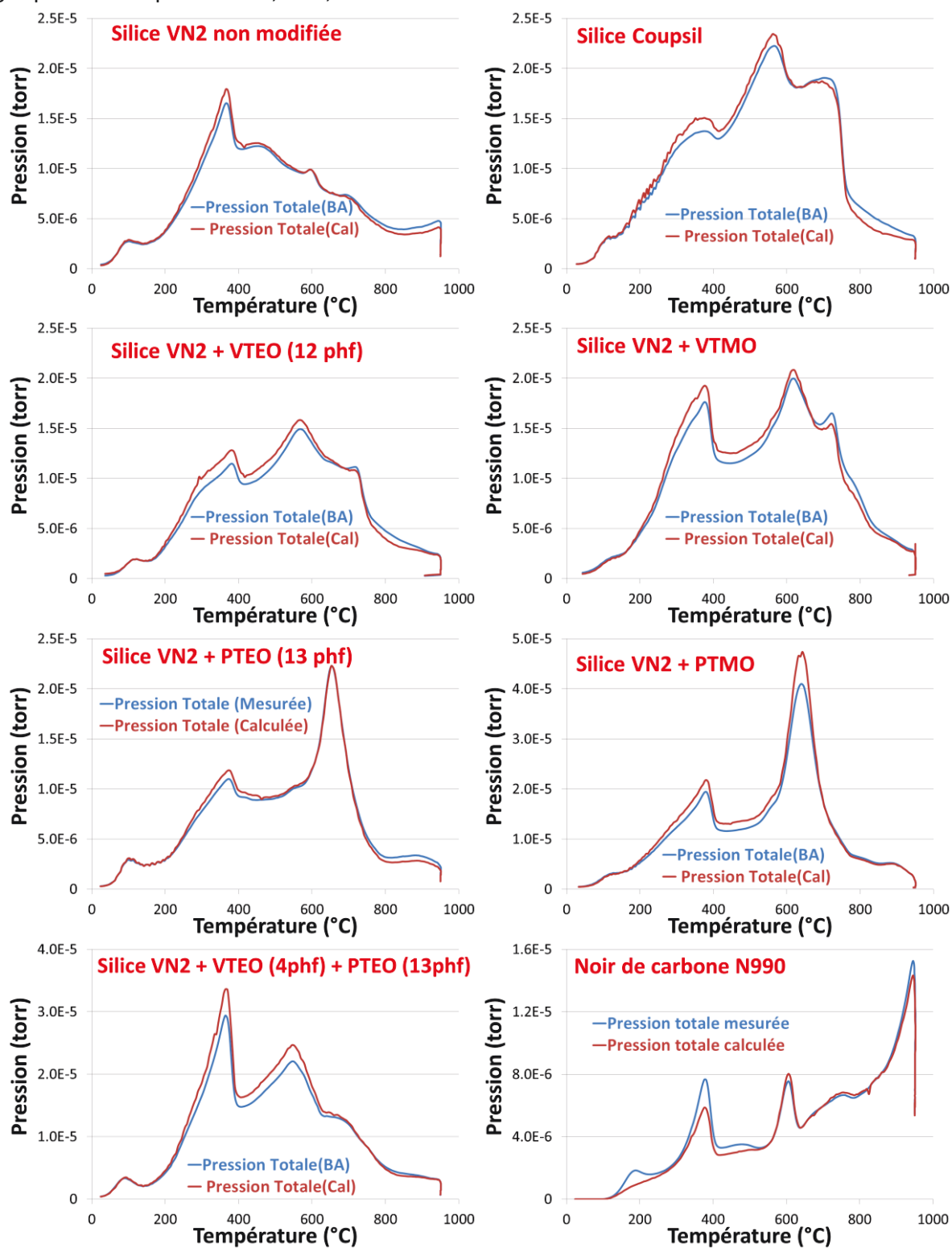
**Figure 9: TPD-MS: Echantillon de silice VN2 non modifiée; présentation des différents gaz détectés et de leurs proportions molaires**



**Figure 10: TPD MS: Echantillon de silice VN2 modifiée avec les silanes vinyliques à gauche et avec les silanes propyliques à droite. Les éthoxysilanes sont présentés en haut et les méthoxysilanes en bas ; présentation des différents gaz détectés et de leurs proportions molaires**

## ANNEXE 4.4. Comparaison des pressions mesurées et calculées

Ce paragraphe regroupe les graphes comparant les pressions calculées et mesurées par TPD-MS pour les différents échantillons de silice silanisées. Pour le noir de carbone N990, les gaz pris en compte sont  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$ .



TPD-MS : Comparaison des pressions mesurées et des pressions calculées.

## ANNEXE 4.5. Quantités des gaz détectés

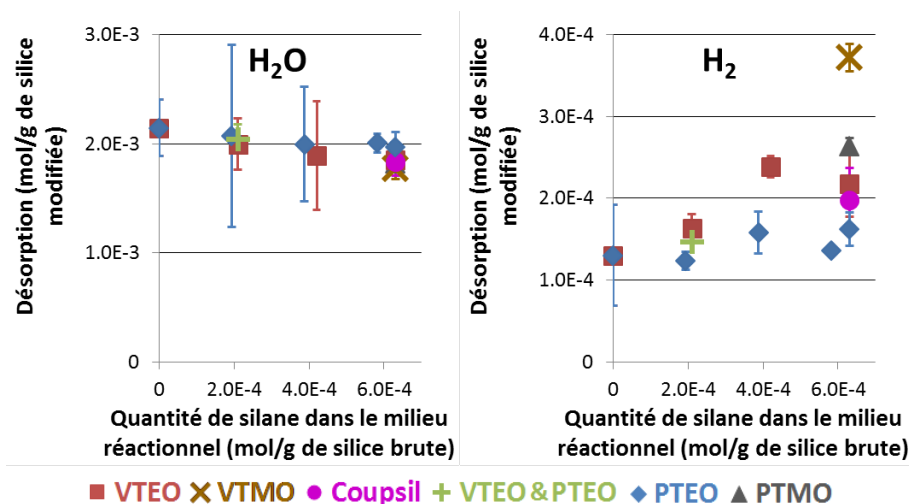


Figure 11: TPD-MS: Quantité totale détectée de H<sub>2</sub>O (gauche) et de H<sub>2</sub> (droite) dans la gamme 25-950 °C en fonction de la concentration initiale de silane (PTEO en bleu et VTEO en rouge)

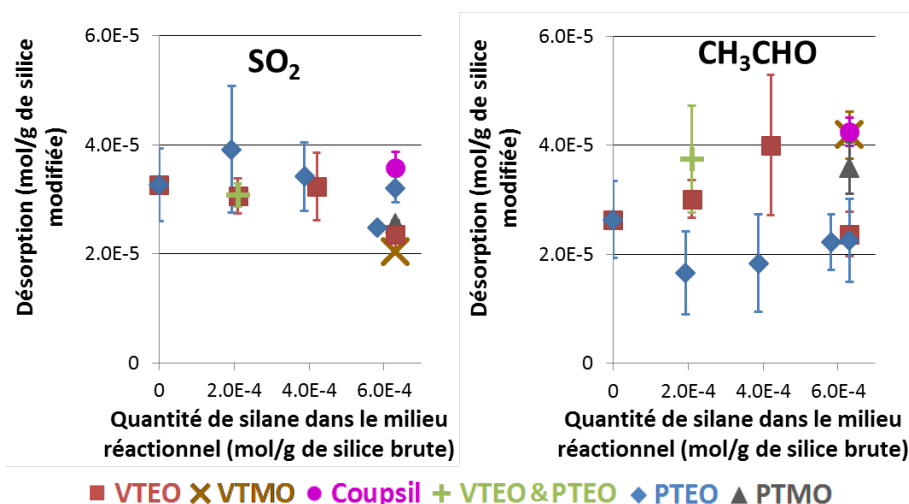


Figure 12: TPD-MS: Quantité totale détectée de SO<sub>2</sub> (gauche) et de CH<sub>3</sub>CHO (droite) dans la gamme 25-950 °C en fonction de la concentration initiale de silane

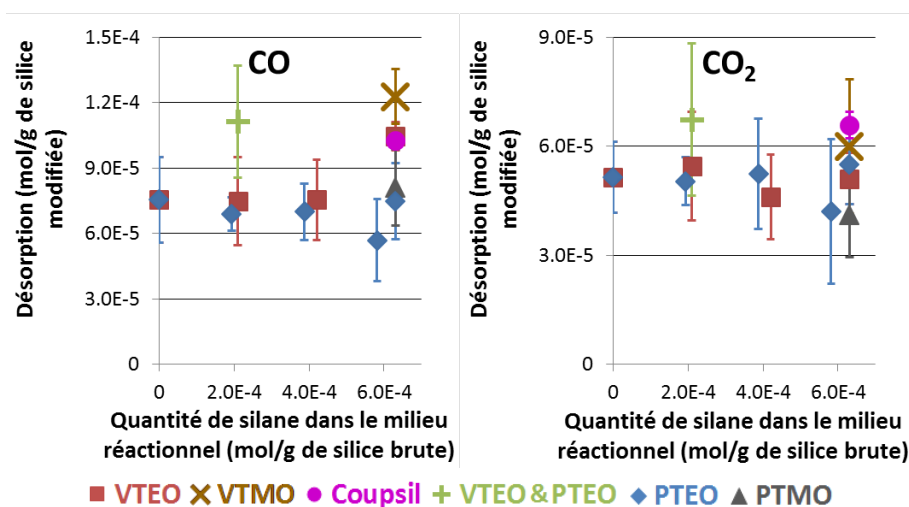


Figure 13: TPD-MS: Quantité totale détectée de CO (gauche) et de CO<sub>2</sub> (droite) dans la gamme 25-950 °C en fonction de la concentration initiale de silane

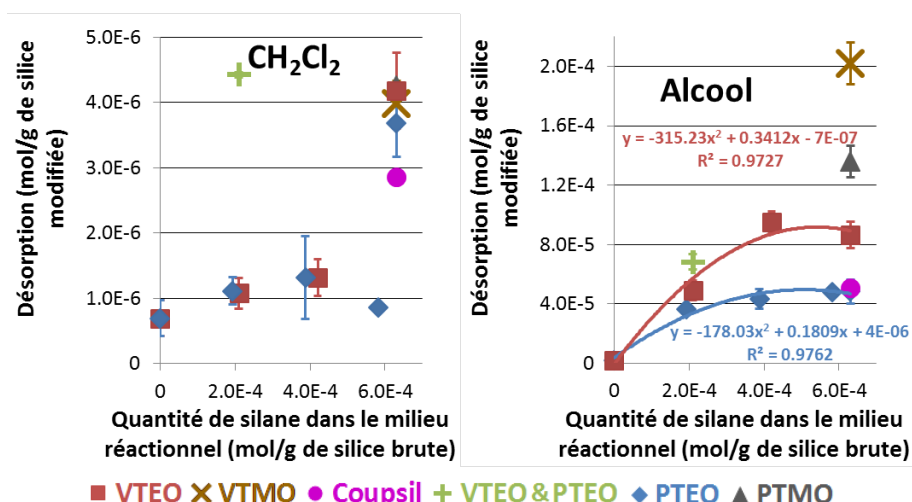


Figure 14: TPD-MS: Quantité totale détectée de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (gauche) et d'alcool (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ou CH<sub>3</sub>OH) (droite) dans la gamme 25-950 °C en fonction de la concentration initiale de silane (PTEO en bleu et VTEO en rouge)

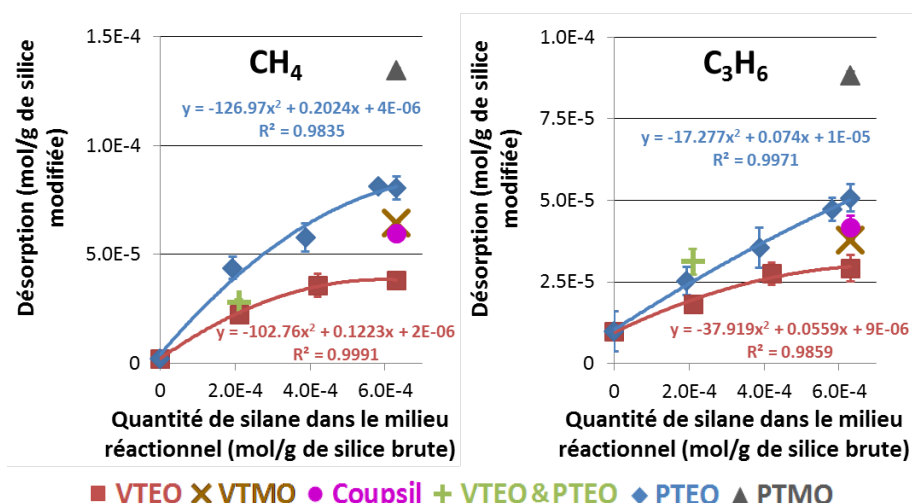


Figure 15: TPD-MS: Quantité totale détectée de CH<sub>4</sub> (gauche) et de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (droite) dans la gamme 25-950 °C en fonction de la concentration initiale de silane (PTEO en bleu et VTEO en rouge)

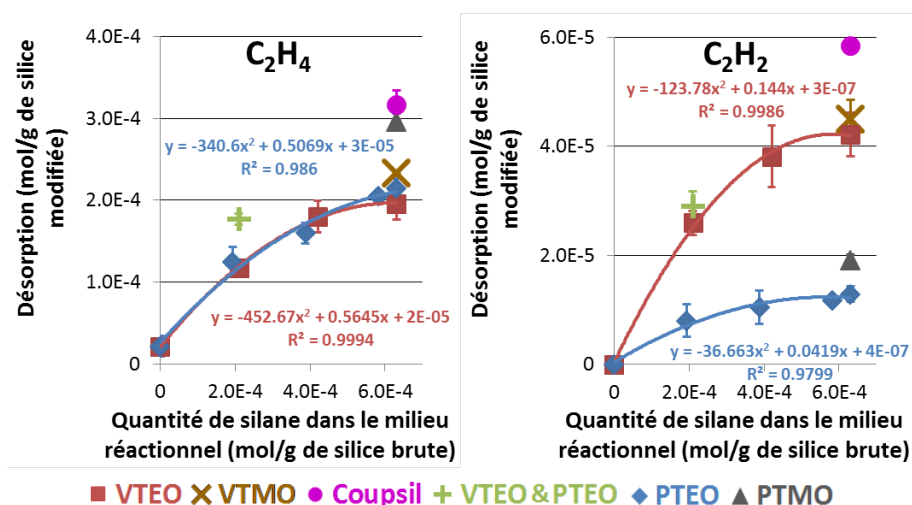


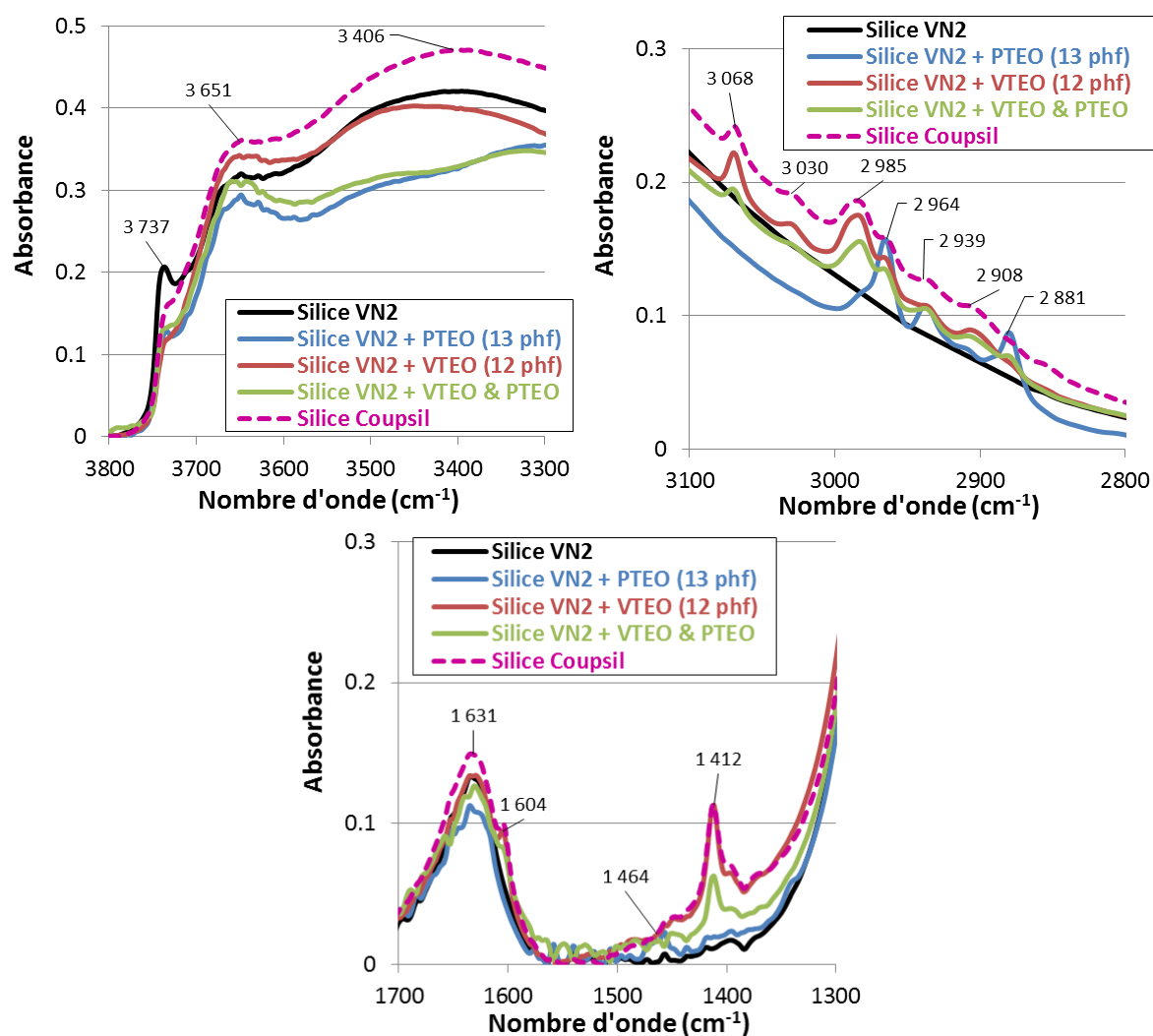
Figure 16: TPD-MS: Quantité totale détectée de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (gauche) et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (droite) dans la gamme 25-950 °C en fonction de la concentration initiale de silane (PTEO en bleu et VTEO en rouge)

## ANNEXE 4.6. Quantification du carbone non dégradé après la TPD-MS

Il apparait que certains échantillons de silice modifiée avec le VTEO présentent une teinte légèrement grisâtre après l'analyse TPD de 25 à 950 °C. Cette teinte ne peut que provenir d'un résidu de carbone. Afin de savoir si la quantité de ce carbone résiduel est substantielle, nous avons décidé de le mesurer pour deux échantillons, la silice VN2 greffée avec le VTEO (12 phf) et avec le PTEO (13 phf). Cette mesure est relativement simple à mettre en place par l'appareillage de TPD-MS. En effet, après la manipulation de TPD classique et la redescente à la température ambiante, l'échantillon est à nouveau chauffé à 400 °C avant de la mettre sous atmosphère d'oxygène (5 torrs) (vannes 1, 4, 6 et 8 ouvertes ; vannes 2, 3, 5, 7 et 9 fermées, figure 30 du chapitre IV). L'oxygène a été préalablement introduit via l'ouverture de la vanne 2, et la pression mesurée par le capteur de pression de 10 Torrs, via l'ouverture de la vanne 1) L'échantillon subit une rampe de température jusqu'à 670 °C à raison de 10 °C par minute. Lors de cette étape, le carbone résiduel de l'échantillon est oxydé pour former du CO et du CO<sub>2</sub>. Ces gaz sont suffisamment condensables (au contraire du dioxygène) pour être directement piégés dans le piège cryogénique connecté à la rampe et réglé à -187 °C. Une fois cette étape terminée, la rampe est mise sous vide (fermeture des vannes 4 et 8, ouverture des vannes 9, puis 3 et 5). Le piège cryogénique est alors réchauffé à 5 °C par minute jusqu'à 40 °C (avec la vanne 4 ouverte, ce qui libère le CO et le CO<sub>2</sub> qui sont directement analysés par le spectromètre de masse. A partir de cette méthode, nous avons ainsi accès à la quantité de CO et de CO<sub>2</sub> qui permet de calculer le taux de carbone résiduel. Les analyses des deux échantillons donnent des taux de  $3,1 \cdot 10^{-7}$  mol/g de CO et de  $5,4 \cdot 10^{-6}$  g/mol de CO<sub>2</sub> pour la silice modifiée par 13 phf de PTEO et  $3,7 \cdot 10^{-6}$  mol/g de CO et de  $1,0 \cdot 10^{-5}$  g/mol de CO<sub>2</sub> pour la silice modifiée par 12 phf de VTEO. Ces valeurs donnent des teneurs en carbone de  $5,7 \cdot 10^{-6}$  mol/g ou 0,007 % en masse et  $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol/g ou 0,02 % en masse, respectivement pour la silice modifiée par le PTEO et par le VTEO. Ces taux représentent environ 0,6 % et 3,9 % du carbone détecté lors de la TPD classique pour les deux échantillons de silice modifié respectivement par le PTEO et par le VTEO. Ces valeurs semblent être suffisamment faibles pour que nous ne les prenions pas en compte.

## ANNEXE 5. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Ce paragraphe présente les spectres obtenus via la méthode DRIFTS pour la silice VN2 avant et après traitement par le VTEO, le PTEO, successivement le VTEO puis le PTEO. Les spectres présentent également la silice industrielle Coupsil.



**Figure 17 : Spectroscopie IRTF en mode DRIFTS : Comparaison des échantillons de silice modifiés par le PTEO (13 phf), le VTEO (12 phf), successivement le VTEO (4 phf) et le PTEO (13 phf) et la silice Coupsil.**



## ANNEXE 6. SILANISATION DE LA SILICE

### ANNEXE 6.1. Taux de carbone

Le tableau 3 regroupe les taux de carbone déterminés d'après les résultats de TPD-MS, de l'analyse élémentaire du carbone et de l'analyse thermogravimétrique. Dans le cas de cette dernière, le taux de carbone est défini par la valeur  $P_G$  (équation 1, chapitre IV.2.2.2.).

Echantillon	TPD-MS		Analyse élémentaire		ATG
	Carbone (%)	Ecart-Type (%)	Carbone (%)	Ecart-Type (%)	$P_G$ (%) ( $\pm 0.05$ %)
Silice VN2	0.28	0.10	0.30	0.05	0
Silice VN2 + PTEO (4phf)	0.71	0.10	0.68	0.01	0.47
Silice VN2 + PTEO (8phf)	0.88	0.13	0.85	0.06	0.65
Silice VN2 + PTEO (12phf)	1.05	0.08	0.96	0.08	0.81
Silice VN2 + PTEO (13phf)	1.13	0.12	1.04	0.12	1.06
Silice VN2 + PTMO	1.59	0.06	1.56	0.00	1.7
Silice VN2 + VTEO (4phf)	0.75	0.10	0.70	0.01	0.64
Silice VN2 + VTEO (8phf)	1.09	0.15	1.11	0.01	0.97
Silice VN2 + VTEO (12phf)	1.15	0.12	1.15	0.04	1.17
Silice VN2 + VTMO	1.40	0.07	1.52	0.07	1.45
Silice Coupsil 6508	1.49	0.08	1.58	0.09	1.44
Silice VN2 + VTEO + PTEO	1.07	0.12	1.00	0.07	1.1

**Tableau 3 : Taux de carbone des échantillons de silice VN2 avant et après silanisation selon la TPD-MS, l'analyse élémentaire du carbone et l'ATG.**

### ANNEXE 6.2. Consommation des OH

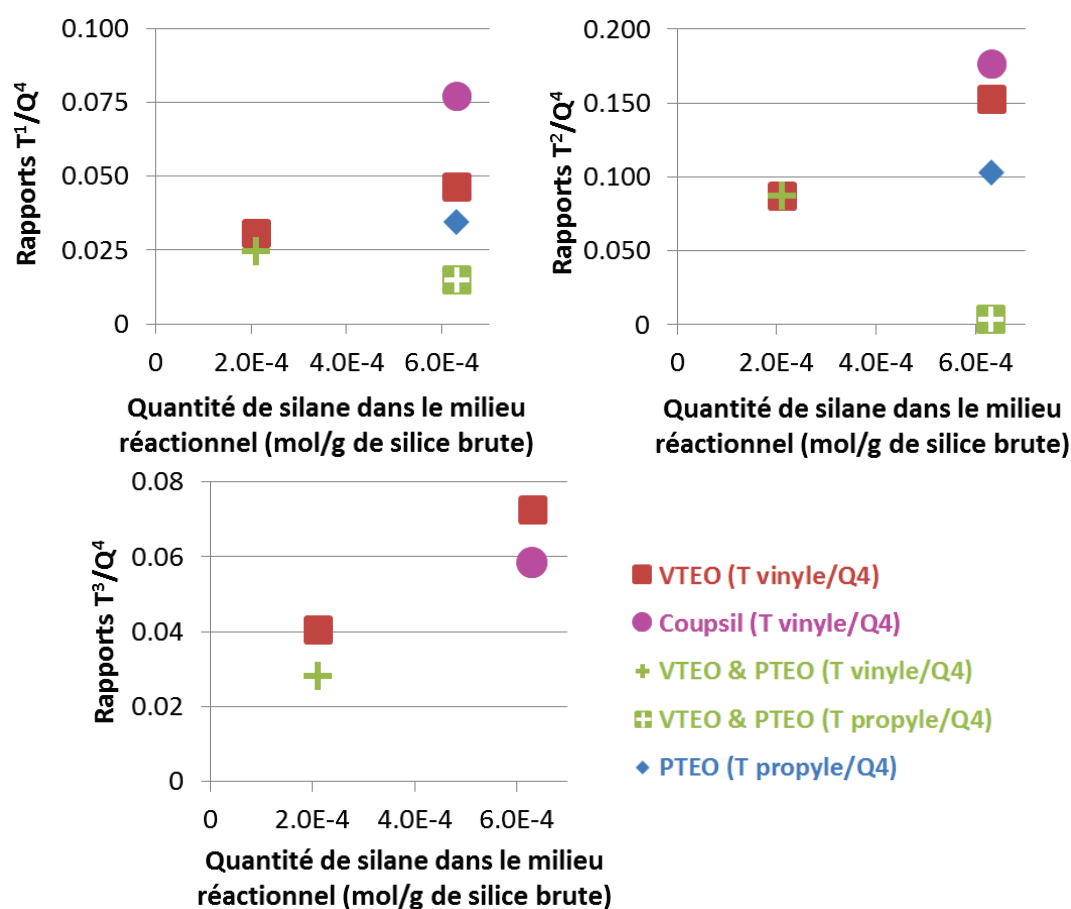
Le tableau présente la consommation des silanols lors du greffage des échantillons de silice VN2, selon la quantité d'eau mesurée par TPD-MS de 190 à 950 °C, selon les rapports  $Q^3/Q^4$  définis par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , et enfin d'après la perte de masse (eau) entre 820 et 1050 °C par l'ATG.

Echantillon	TPD-MS	RMN	ATG
	% / Silice VN2		
Silice VN2	0.00	0.00	0.00
Silice VN2 + PTEO (4phf)	2.98	2.29	6.49
Silice VN2 + PTEO (8phf)	4.00	9.98	15.58
Silice VN2 + PTEO (12phf)	8.12	13.74	19.48
Silice VN2 + PTEO (13phf)	7.45	15.69	31.17
Silice VN2 + PTMO	15.19	26.93	25.97
Silice VN2 + VTEO (4phf)	6.54	13.65	28.57
Silice VN2 + VTEO (8phf)	12.49	22.01	35.06
Silice VN2 + VTEO (12phf)	13.89	23.62	40.26
Silice VN2 + VTMO	17.43	27.34	36.36
Silice Coupsil 6508	16.00	32.83	46.75
Silice VN2 + VTEO + PTEO	8.50	20.52	24.68

**Tableau 4 : Consommation des silanols de la silice VN2 lors des différents greffages, selon les résultats de TPD-MS, de RMN du  $^{29}\text{Si}$  et de l'ATG.**

## ANNEXE 7. RMN SOLIDE DU $^{29}\text{Si}$

La figure 18 présente les rapports  $T/Q^4$  des différents échantillons de silice VN2 silanisés et de la silice Coupsil. Les espèces T sont les suivantes :  $T^1$  ( $\delta=-64$  ppm),  $T^2$  ( $\delta=-71$  ppm) et  $T^3$  ( $\delta=-80$  ppm) pour les espèces vinyliques (VTEO, bi-silane VTEO + PTEO, silice Coupsil) et  $T^1$  ( $\delta=-47$  ppm) et  $T^2$  ( $\delta=-56$  ppm) pour les espèces propyliques (PTEO et bi-silane VTEO + PTEO). Pour l'échantillon doublement silanisé par le VTEO et le PTEO, la composante à -66 ppm a été arbitrairement attribué à l'espèce  $T^1$  vinylique et non à l'espèce  $T^3$  propylique, dans un soucis de comparaison.



**Figure 18 : RMN du  $^{29}\text{Si}$  : rapports  $T^1/Q^4$ ,  $T^2/Q^4$  et  $T^3/Q^4$  des échantillons de silice VN2 silanisés par le VTEO (4 ou 12 phf), par le PTEO (13 phf) et successivement par le VTEO (4 phf) puis par le PTEO (13 phf) et de la silice Coupsil.**

## ANNEXE 8. DMTA

Cette section présente les résultats d'analyse thermomécanique dynamique à 1, 10 et 100 Hz des mélanges HNBR 5-silice VN2 avant et après silanisation. Les silanisations concernés sont le VTEO (12 phf), le PTEO (13 phf), et également le double greffage VTEO (4 phf) puis PTEO (13 phf). La partie 5.1 concerne les échantillons réticulés tandis que la partie 5.2 concerne les échantillons non réticulés.

### ANNEXE 8.1. Echantillons réticulés

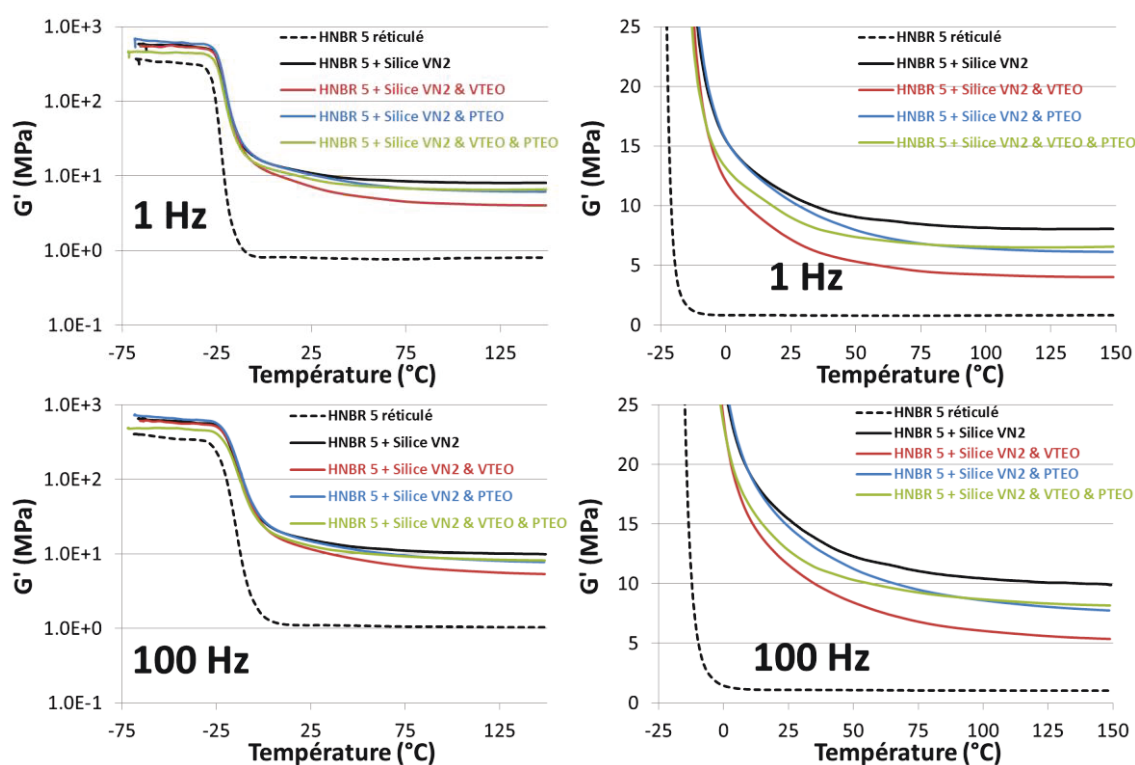


Figure 19 : DMTA : Module élastique  $G'$  à 1 et 100 Hz

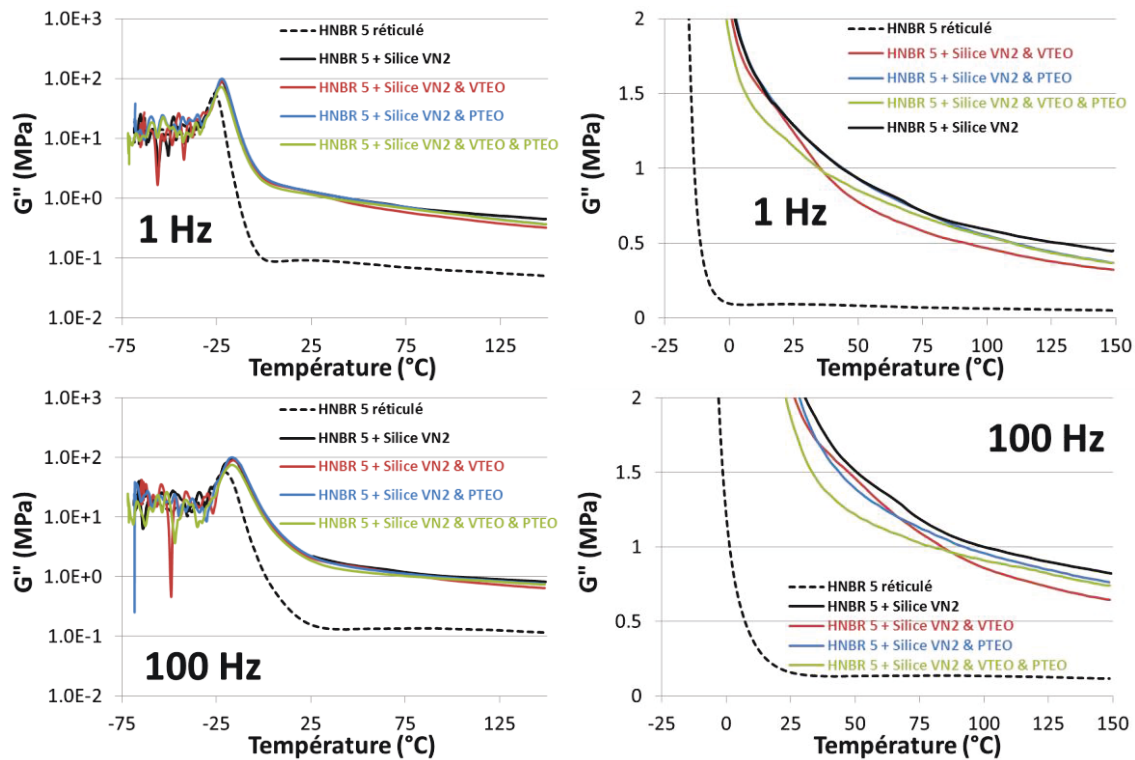


Figure 20 : DMTA : Module de perte  $G''$  à 1 et 100 Hz

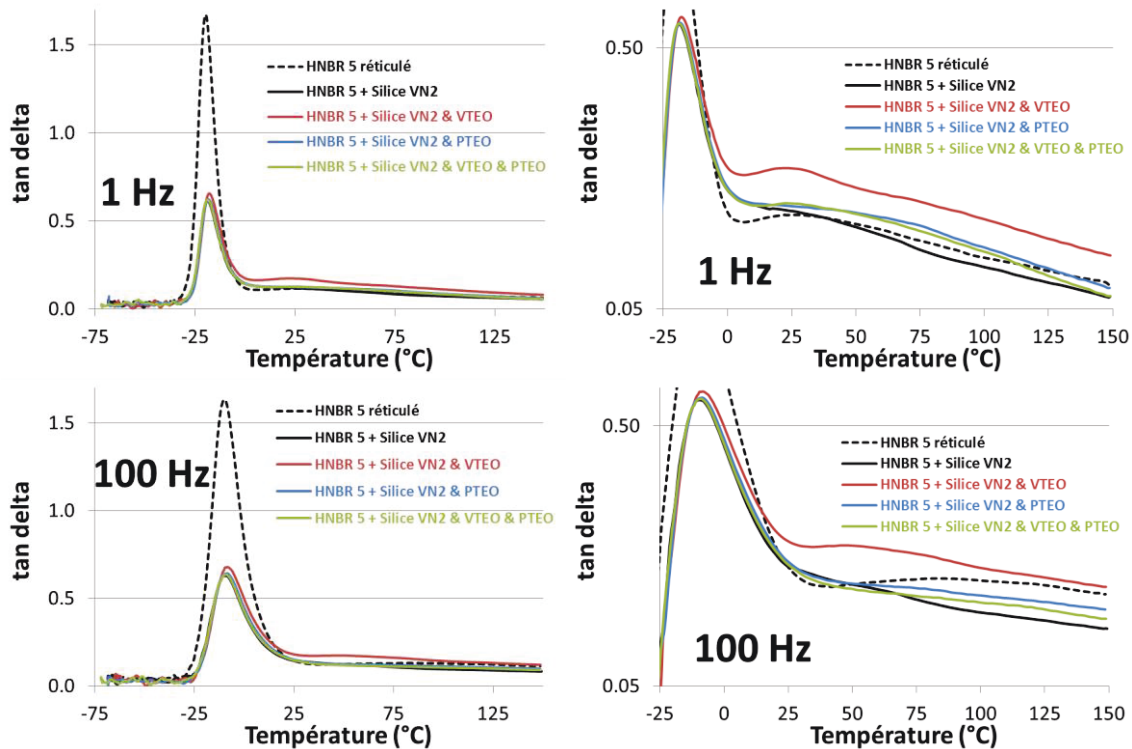
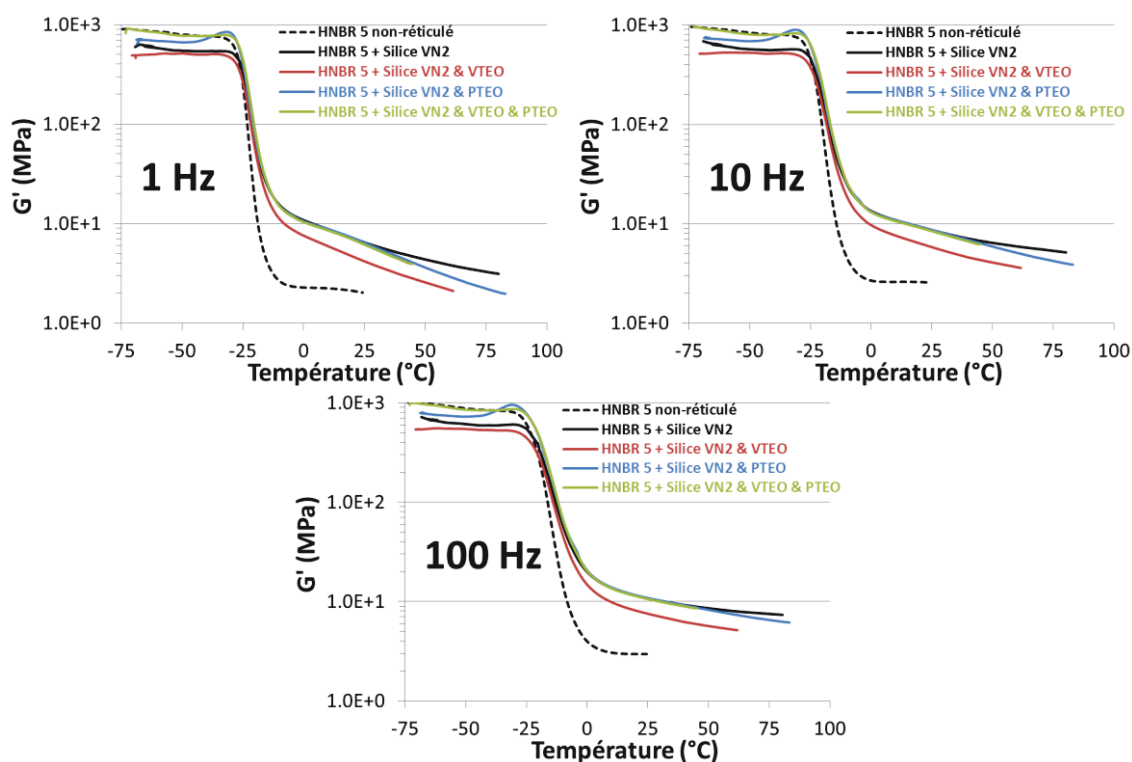
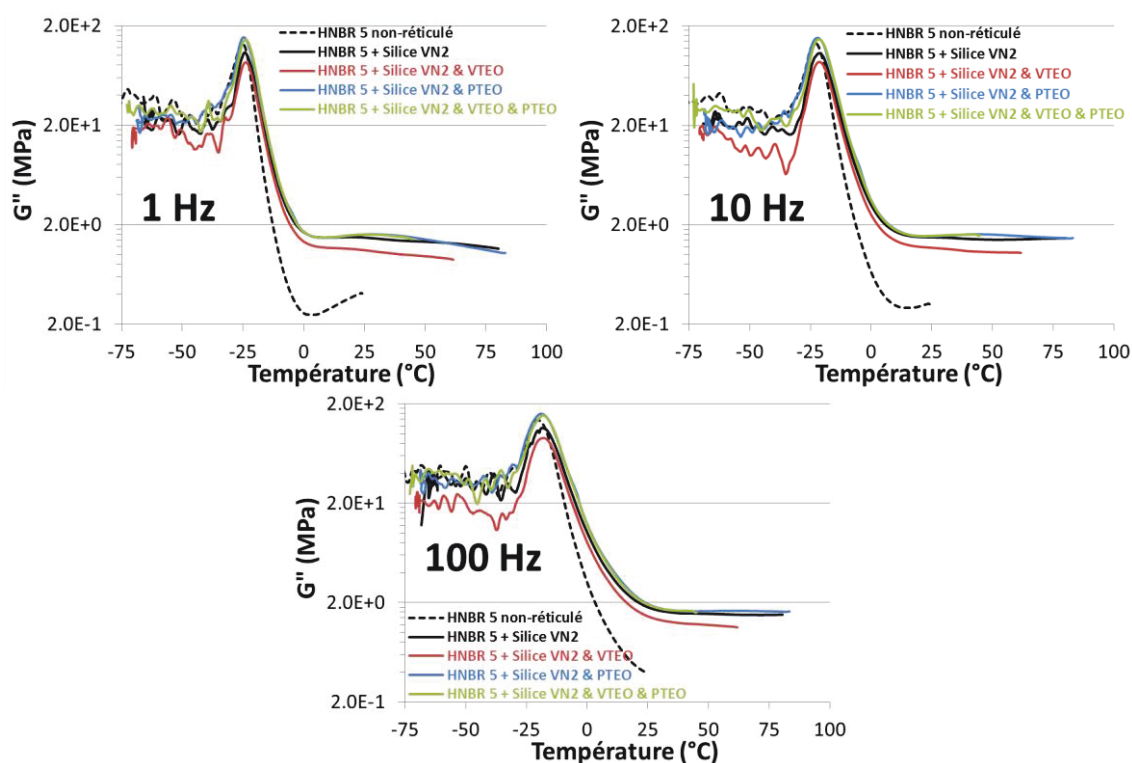
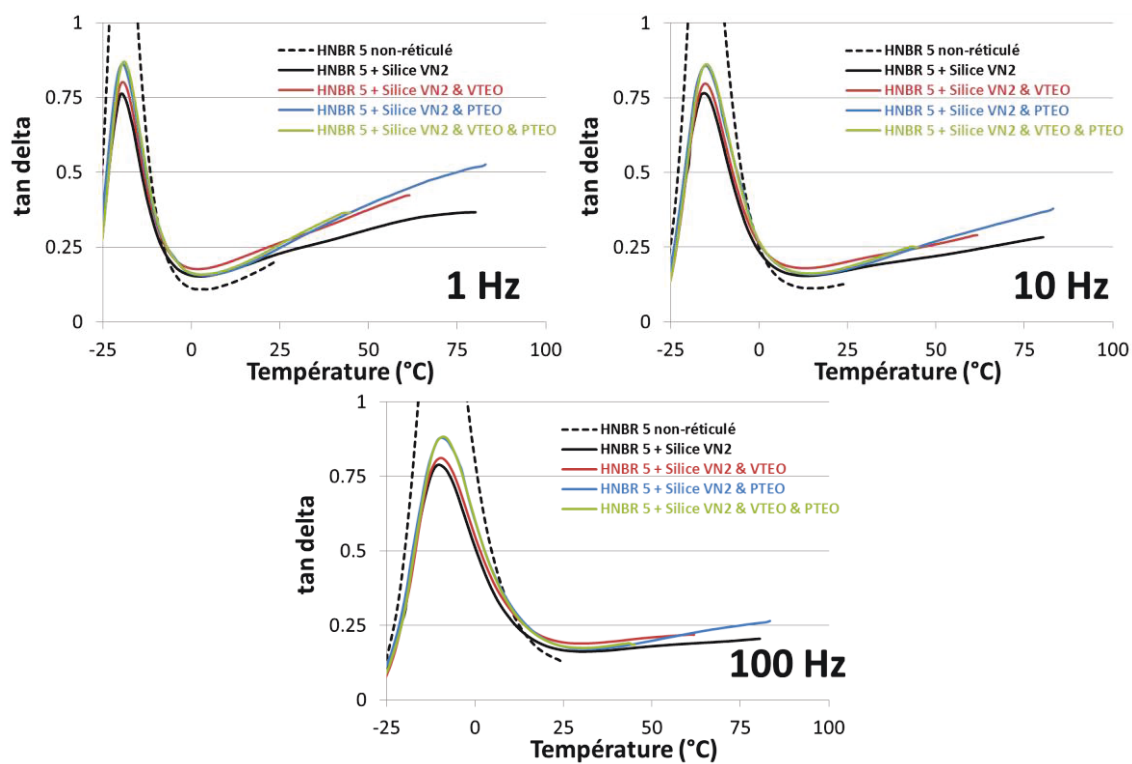


Figure 21 : DMTA : facteur de perte  $\tan \delta$  à 1 et 100 Hz

## ANNEXE 8.2. Echantillons non réticulés

Figure 22 : DMTA : Module élastique  $G'$  à 1, 10 et 100 HzFigure 23 : DMTA : Module de perte  $G''$  à 1, 10 et 100 Hz



**Figure 24 : DMTA : facteur de perte  $\tan \delta$  à 1, 10 et 100 Hz**